

Vloei-inspuit analise vir die bepaling van die totale alkaliniteit in oppervlakte-, grond- en huishoudelike water volgens die geoutomatiseerde bromokresolgroen metode

J.F. VAN STADEN

Departement Chemie, Universiteit van Pretoria, Pretoria 0002

EN

H.R. VAN VLIET

Hidrologiese Navorsingsinstituut, Departement Omgewingsake, Privaatsak X313, Pretoria 0001

Abstract

Flow-injection analysis for determining total alkalinity in surface, ground and domestic water using the automated bromocresol-green method

A simple, rapid automated procedure for the colorimetric determination of total alkalinity in surface, ground and domestic water is described. The method is based on the principles of the flow-injection technique in combination with the colorimetric bromocresolgreen indicator determination. The method is suitable for the analysis of total alkalinity at a rate of up to 120 samples per hour with a coefficient of variation of better than 1,40 %. Colour and turbidity in the samples may interfere.

Inleiding

Verskeie metodes is beskikbaar om die korrektheid van mineraalanalises in water te kontroleer (Greenberg en Navone, 1958). In *Standard Methods* (1980) verskyn drie metodes te wete die anioon-kationbalans, elektriese geleiding en die gebruik van ionuitruilharse. Alhoewel laasgenoemde twee metodes makliker toegepas kan word, word voorkeur aan die anioon-kationbalans-metode gegee weens die vollediger mineraalanalises wat terselfdertyd verkry word. Alkaliniteitswaardes vorm sodoende een van die belangrike komponente in so 'n anioon-kationbalans by natuurlike en afvalwater.

Die pH-waarde van die meeste onbesoedelde omgewingswater lê tussen ongeveer 6,0 en 8,0. Hierdie pH-waarde word primêr deur die chemiese ewewig tussen waterstofkarbonaat- en karbonaatione beheer. Dit word weer gereflekteer in die alkaliniteitwaardes wat verkry word. Die begrip alkaliniteit is in sy totaliteit uiteengesit in *Standard Methods* (1980) en *American Society for testing and Materials* (1975) en word dus nie hier bespreek nie.

Weens die probleme wat ondervind word met die aansluiting van gemeganiseerde titrasieprosedures by vloei-analiseerders, is hoofsaaklik metodes gebruik wat gebaseer is op die verlies of verhoging in absorpsiewaardes in 'n aantal verskillende gebufferde suurbasis/indikatoroplossings wanneer 'n watermonster hierby gevoeg word (Hidrologiese Navorsingsinstituut, 1983). Daar is gevind dat die geoutomatiseerde bromokresolgroen (pH 4,2)-metode die betroubaarste resultate lewer.

Die analisefrekwens van die konvensionele geoutomatiseerde gesegmenteerde kontinue-vloeisistiem is egter net 60

monsters per uur (Hidrologiese Navorsingsinstituut, 1983). Gevolglik is die moontlikheid ondersoek om hierdie frekwens te verhoog en daarom is die vloei-inspuit analisetegniek (VIA) ondersoek. Hierdie tegniek is deur Růžička en Hansen (1975) ontwikkel en is 'n eenvoudige en gerieflike konsep van kontinue vloei-analise. Die tegniek is in staat om analisefrekwensie in die meeste roetine laboratoriums te verhoog.

Die voordele van hierdie tegniek is volledig bespreek in oorsigartikels deur Růžička en Hansen (1980, 1981), Betteridge (1978), Ranger (1981) en Van Staden (1981, 1983).

Hierdie artikel beskryf 'n vloei-inspuitprosedure vir die bepaling van totale alkaliniteit in oppervlakte-, grond- en huishoudelike water volgens die geoutomatiseerde bromokresolgroenmetode.

Beginsel van die geoutomatiseerde metode

Bromokresolgroen word as die suur-basis indikator in die metode gebruik aangesien die pH-gebied (3,6–5,2) daarvan met die ekwivalentepunt van totale alkaliniteit ooreenstem. Dit lewer verder 'n definitiewe kleurverandering (geel na blou) wat gerieflik kolorimetries gemeet kan word. Die bromokresolgroen word in 'n buffer (pH 4,0) opgelos waarvan die bufferkapasiteit sodanig gekies is dat die byvoeging van alkaliniteit die pH-waarde min verander en dus 'n verandering in kleur van die suur-basis indikator tot gevolg het. Monsters moet nie verdun, gekonsentreer of op enige manier verander word nie.

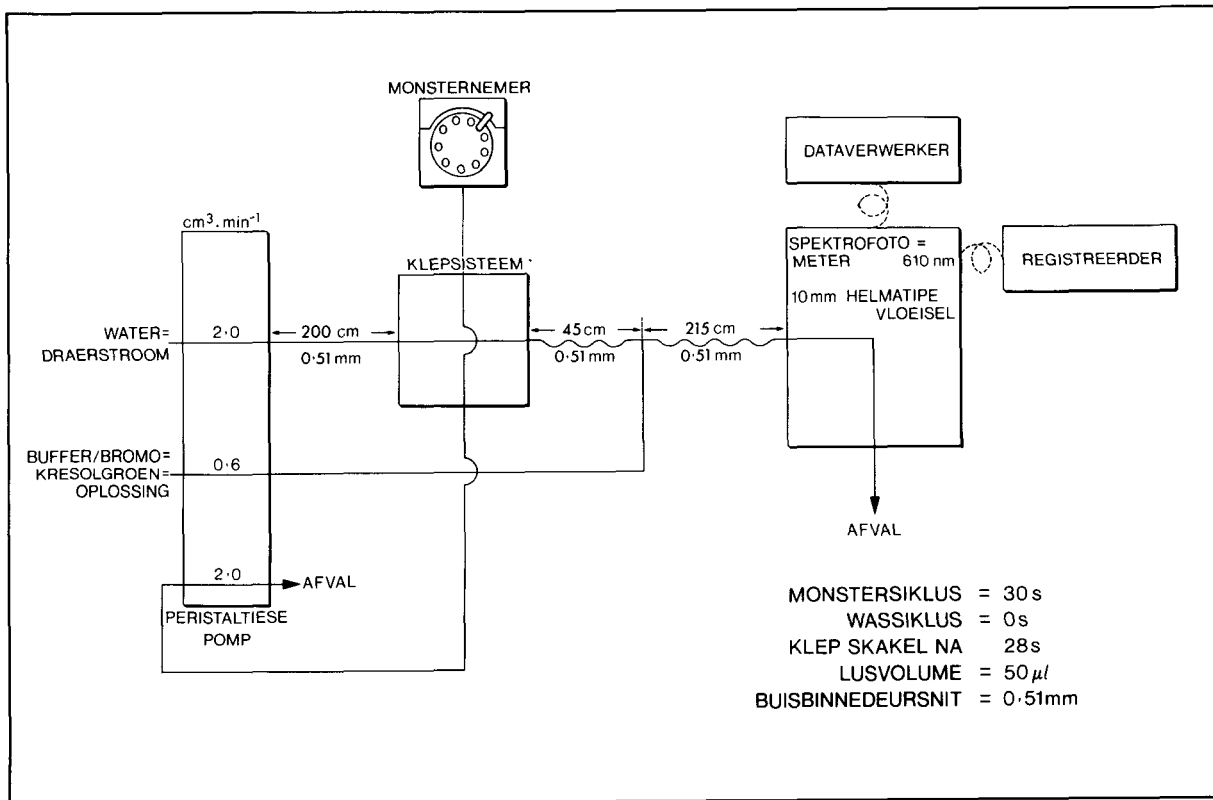
Eksperimenteel

Apparaat

(i) *Monsternemingsklep*

'n Carle mikrovolumetwee-posisie monsternemingsklep (Carle Katalogusnommer 2014) met twee monsternemingslusse is gebruik. Die klepsistiem is gesinchroniseer met die monsternemingseenheid. 'n Peristaltiese pomp voorsien die draerstroem teen 'n konstante vloeitempo.

(ii) *Cenco monsternemer*.



Figuur 1
 Vloedidiagram vir totale alkaliniteit. Analisefrekwens 120 monsters per uur. Buislengte en -binne deursnit word respektiewelik in cm en mm gegee.

(iii) Cenco peristaltiese pomp wat teen 10 revolusies per minuut funksioneer.

(iv) Vermengingsstelsel (Fig. 1).

(v) Spektrofotometer

Bausch en Lomb Spectronic 21 DV spektrofotometer (Rochester, New York) toegerus met 'n 10 mm Helma tipe deurvloeisel (volume 80 μ l).

(vi) Mettler Model GA 12 registreerder.

Reagense

Analities reagens-graad reagense is gebruik, tensy dit anders gespesifiseer is.

(i) Natriumbidroksiedoplossing

Los 6,6 g natriumbidroksied in gedistilleerde water op en verdun kwantitatief na 500 cm^3 . Berg die oplossing in 'n poli-etileenhouer.

(ii) Bromokresolgroen-stamoplossing

Voeg 14,5 cm^3 van bogenoemde natriumbidroksiedoplossing by 800 cm^3 gedistilleerde water. Meng goed. Los 3 g bromokresolgroen hierin op en verdun na 1 dm^3 . Berg die oplossing in 'n donker glashouer by 4°C. Die oplossing is stabiel vir 5 dae.

(iii) Buffer/bromokresolgroenoplossing

Los agtereenvolgens 1 g kalsiumchloriedihidraat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) en 15 g kaliumwaterstoffalaat ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$) op in 800 cm^3 gedistilleerde water. Voeg 40 cm^3 bromokresolgroen-stamoplossing by. Stel die pH in op 4 met 'n 1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl-oplossing (of 'n 1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH-oplossing) en verdun na 1 dm^3 . Hierdie oplossing is stabiel vir 2 dae.

Standaarde

(i) Stam-waterstofkarbonaatoplossing

Los 6,7480 g natriumwaterstofkarbonaat (NaHCO_3), gedroog vir 1 uur by 60°C, in gedistilleerde water op. Verdun kwantitatief na 1 dm^3 . Hierdie oplossing is ekwivalent aan 'n oplossing wat 4 mg kalsiumkarbonaat (CaCO_3) in 1 cm^3 bevat.

(ii) Standaard-waterstofkarbonaatoplossings

Berei die volgende reeks standaardoplossings in 1 dm^3 volumetriese flesse.

Nummer	Volume stamoplossing (cm^3)	CaCO_3 -konsentrasie in $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
1	10,0	40
2	30,0	120
3	50,0	200
4	80,0	320
5	100,0	400

Monsterpreservering

Preserveer die monsters met 20 mg Hg(II) per dm^3 monster. Die monsterbottels moet heeltemal gevul wees en moet so min moontlik voor analise oopgemaak word.

Analitiese vloeisisteam

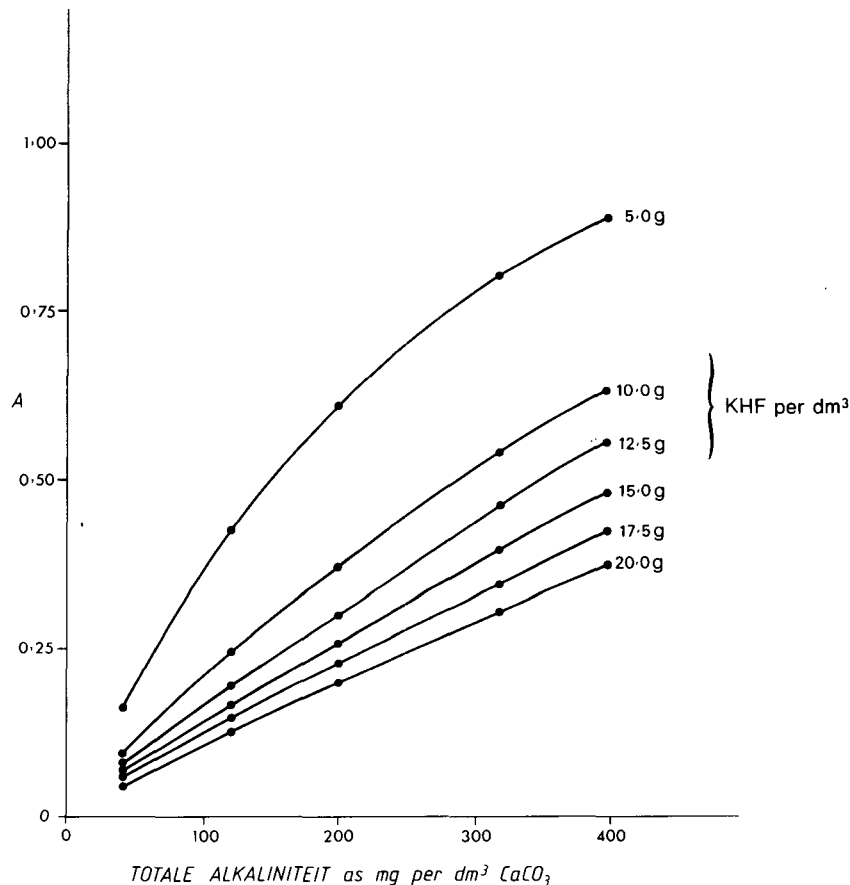
'n Skematiese diagram van die analitiese vloeisisteam word in Fig. 1 aangetoon. Die vermengingsisteam bestaan uit Tygonbuise met 'n binnedeursnee van 0,51 mm. Die buise is as vermengingspoele om 15 mm perspexstawe gedraai. Lynlengtes word in Fig. 1 aangedui. 'n Cenco peristaltiese pomp, wat teen 10 revolusies per minuut funksioneer, voorsien die draer- en reagensstrome teen konstante vloeitempo's. Monsters van 'n outomatiese Cenco monsternemer word outomaties met behulp van 'n 50 μl monsterlus in die draerstroom ingelaat. 'n Monster-siklus van 30 s word tussen opeenvolgende monsters gehandhaaf. Dit gee 'n analisefrekwens van 120 monsters per uur. Die monsternemingsklepsisteam skakel elke 28 s nadat die monsternemer na die volgende monster beweeg het. Die klepsisteam is gesinchroniseer met die monsternemingseenheid.

Resultate en bespreking

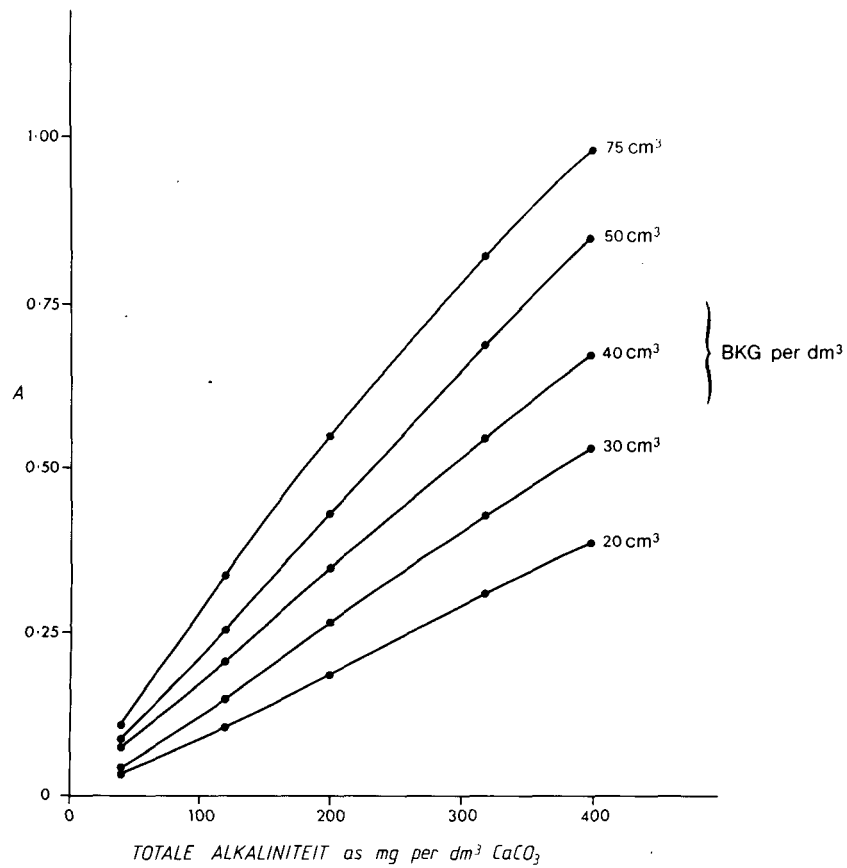
Die bufferkapasiteit van die vloeistroom in die deurvloedetektor

beïnvloed die lineariteit van die bepaling. Die bufferkapasiteit is 'n funksie van die bufferkonsentrasie. Die bufferkonsentrasie in die omgewing van die deurvloeisisteam word deur die draerstroomvloeitempo, bufferstroomvloeitempo en die reagensbottel se bufferkonsentrasie beheer. Daar is besluit om eers die konsentrasies van die verskillende komponente in die buffer/bromokresolgroenoplossing te optimaliseer. Resultate toon dat die kalsiumchlorieddihidraatkonsentrasie die absorpsie min beïnvloed. 'n Konsentrasie van 1 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ per dm^3 oplossing lewer die beste reproduceerbare resultate. Die invloed van kaliumwaterstofftalaatkonsentrasie verskyn in Fig. 2. 'n Monstergrootte van 50 μl , draerstroomvloeitempo van 2,00 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ en bufferstroomvloeitempo van 0,60 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ is gebruik by bogenoemde optimaliseringstudie. Die resultate toon duidelik dat die bufferkapasiteit van kaliumwaterstofftalaatkonsentrasies laer as 15 g per dm^3 nie voldoende is om hoë alkaliniteitwaardes te hanteer nie. Gevolglik krom die lyn by hoë waardes. Daar is gevind dat 'n kaliumwaterstofftalaatkonsentrasie van 15 g per dm^3 die beste resultate lewer ten opsigte van presisie en lineariteit.

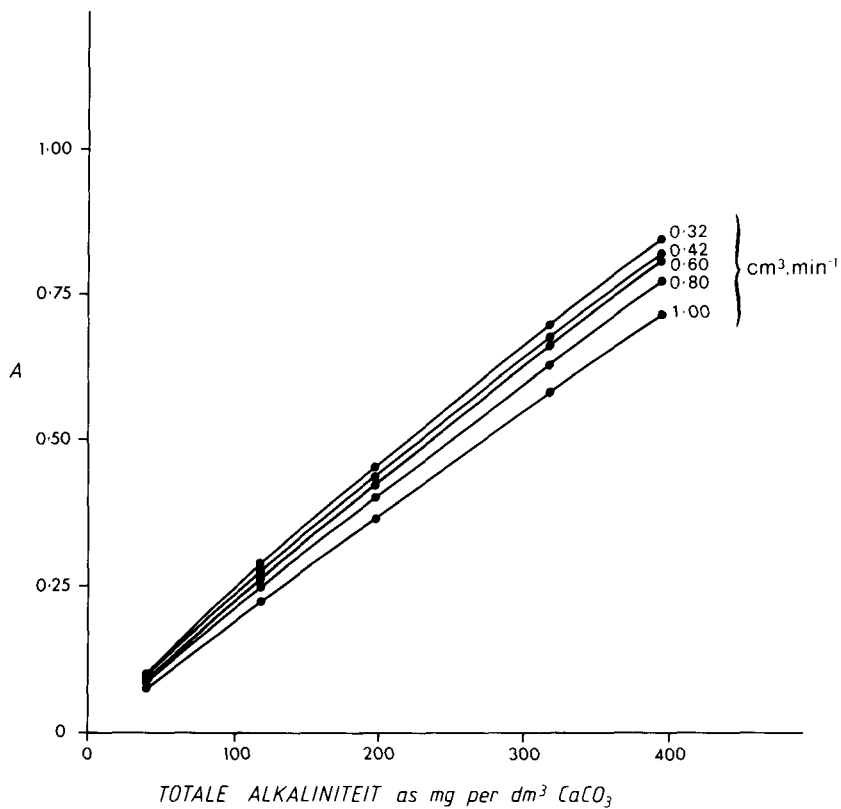
Optimalisering van die bromokresolgroenkonsentrasie (Fig. 3) met 'n monstergrootte van 50 μl , draerstroomvloeitempo van 2,00 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ en bufferstroomvloeitempo van 0,60 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ toon dat 40 cm^3 van die bromokresolgroenstamoplossing per dm^3 die beste resultate lewer. By 50 cm^3 verswak die presisie terwyl 'n kromme by hoër konsentrasies voorkom. Bogenoemde geoptimaliseerde konsentrasies van die komponente in die buffer/bromokresolgroenoplossing is by die verdere evaluering-



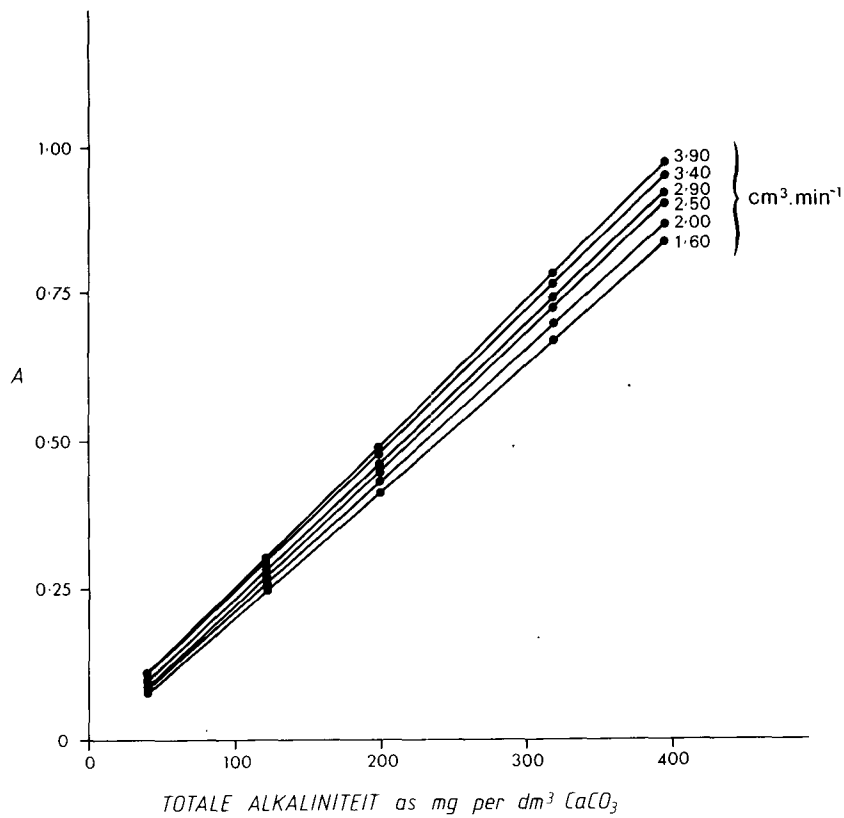
Figuur 2
Invloed van kaliumwaterstofftalaatkonsentrasie (KHF). Monstergrootte = 50 μl . Draerstroomvloeitempo = 2,00 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Bufferstroomvloeitempo = 0,60 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.



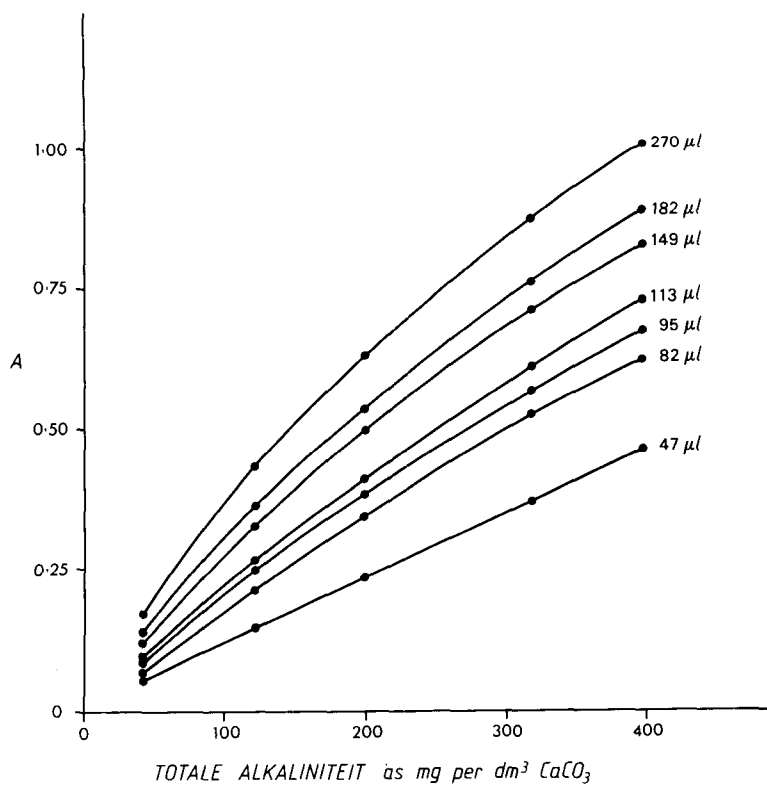
Figuur 3
 Invloed van bromokresolgroenkonsentrasie (BKG). Monstergrootte = 50 μl . Draerstromvloeiempo = $2,00 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Bufferstromvloeiempo = $0,60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.



Figuur 4
 Invloed van bufferstromvloeiempo. Monstergrootte = 80 μl . Draerstromvloeiempo = $2,00 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.



Figuur 5
 Invloed van draerstromvloeiempo. Monstergrootte = 80 μ l. Bufferstromvloeiempo = 0,60 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.



Figuur 6
 Invloed van monstervolume. Draerstromvloeiempo = 2,00 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Bufferstromvloeiempo = 0,60 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

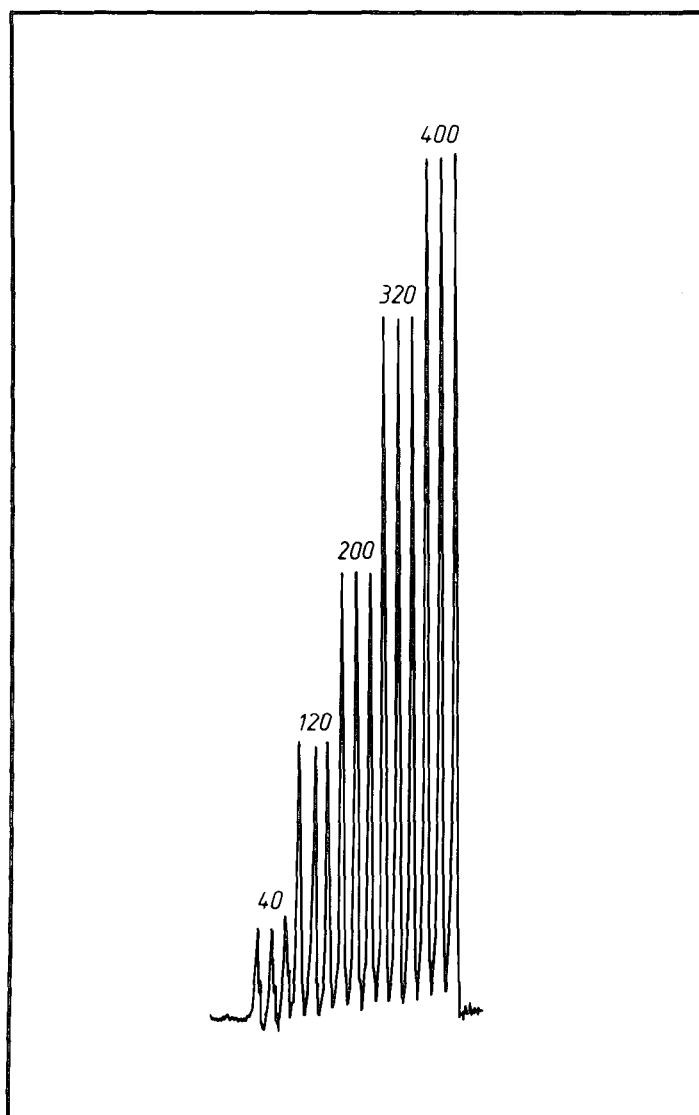
studies gebruik. Die evaluering van die bufferstroomvloeiempo word in Figuur 4 aangetoon. 'n Monstergrootte van $80 \mu\text{l}$ en 'n draerstroomvloeiempo van $2,00 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ is by die evaluering gebruik. Lineariteit word verkry vir bufferstroomvloeiempo's groter as $0,60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. By vloeiempo's kleiner as $0,60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ wyk die lineariteit af vir lae alkaliniteitswaardes. By bufferstroomvloeiempo's groter as $0,80 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ verswak die presisie betekenisvol weens die hoër vloeiempo in die betrokke lynlengte en gevolglike swakker mengbaarheid. 'n Bufferstroomvloeiempo van $0,60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ lewer die beste resultate. Die draerstroomvloeiempo beïnvloed nie net die presisie en lineariteit van die metode nie, maar beheer ook die analisefrekwens van die watermonsters. Die absorpsie word nie veel deur verandering in vloeiempo beïnvloed nie; die presisie wel. Alhoewel 'n draerstroomvloeiempo van $2,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (Fig. 5) 'n hoër analisefrekwens lewer en nog steeds lineêr is, is gevind dat 'n hoër presisie met 'n draerstroomvloeiempo van $2,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ verkry word.

Monstervolume beïnvloed ook lineariteit en presisie. In die geval van 'n propinspuiting word 'n skyf met lengte ΔL van die draerstroom oombliklik verplaas deur monstervloeistof met beginkonsentrasie, C_0 . L is die lynlengte van die hele sisteem. Die hoeveelheid monster Q_0 wat in die draerstroom ingelaat word is

$$Q_0 = \pi R^2 \Delta L C_0$$

waar R die straal van die monsterbuis is. Die lengte van die monsterskyf ΔL en die straal van die monsterskyf R beïnvloed dus die presisie van die metode. Die beste resultate is verkry met 'n monstergrootte van $50 \mu\text{l}$ (Fig. 6). Die resultate van die triplikaatanalise van 'n reeks totale alkaliniteit standaardoplossings verskyn as 'n tipiese verteenwoordigende strookkaart registreerder uitdruk in Fig. 7. Analisetyempo is 120 monsters per uur.

Die invloed van monsteroordrag is geëvalueer deur analyses na willekeur uit te voer. Oordrag van een monster na 'n tweede is



Figuur 7
Resultate van die triplikaatanalise van 'n reeks totale alkaliniteit standaardoplossings. Die getalle op die pieke dui die totale alkaliniteit as $\text{mg per dm}^3 \text{ CaCO}_3$ aan.

TABEL 1
RESULTATE VAN DIE PRESISIETOETS VIR DIE VOORGESTELDE
VIA METODE SOOS UITGEVOER OP 'N REEKS TOTALE
ALKALINITEIT STANDAARDOPLOSSINGS

Monster	Totale alkaliniteit as mg · dm ⁻³ CaCO ₃	Variasiekoëffisiënt ^a %
1	40	1,40
2	120	0,80
3	200	0,58
4	320	0,39
5	400	0,36

^aVir 14 toetse in elke geval

TABEL 2
VERGELYKING VAN RESULTATE VERKRY MET 'N
STANDAARD AUTOMATIESE GESEGMENTEERDE METODE
EN DIE VOORGESTELDE VLOEI-INSPUIT METODE (VIA)^a

Monster	Gesegmenteerde metode	VIA	Variasiekoëffisiënt %
1	161	156	0,64
2	150	146	0,71
3	43	42	1,34
4	161	160	0,69
5	48	47	1,23
6	27	32	1,37
7	95	95	0,87
8	34	32	1,39
9	40	34	1,29
10	27	34	1,31
11	100	90	0,90
12	341	337	0,38
13	82	76	0,93
14	99	95	0,89
15	66	63	0,99
16	64	64	0,96
17	54	52	1,09
18	257	254	0,49
19	20	24	1,39
20	25	24	1,37
21	254	241	0,47
22	119	115	0,84
23	61	52	1,07
24	47	44	1,19
25	250	254	0,51

^aGemiddelde resultaat van 14 toetse in elke geval

TABEL 3
VERGELYKING VAN RESULTATE VERKRY MET DIE
VOORGESTELDE VIA METODE SONDER EN MET DIE
STANDAARD ADDISIEMETODE

Monster	VIA sonder standaard addisie	VIA met standaard addisie	Herwinbaarheid (%)
1	254	250	98,4
2	160	157	98,1
3	64	63	98,4
4	115	115	100,0
5	34	36	105,8
6	95	93	97,9

weglaatbaar klein. Geen basislyndryf is ondervind nie. Daar is wel gevind dat kleur en troebelrigheid in die monsters in hierdie metode kan steur. Van die reeks van 67 monsters wat ontleed is het net een die probleem gelewer. Resultate het verder getoon dat die waardes van sommige monsters wel betekenisvol kan wissel indien die monsterbottels te veel ooggelaat en aan die atmosfeer blootgestel word.

Die presisie van die metode is op standaard (Tabel 1) en op watermonsters getoets (Tabel 2). Die standaardafwyking is minder as 1,40% vir 14 toetse op elke watermonster.

Die voorgestelde VIA metode vergelyk verder gunstig met die standaard outomatiese gesegmenteerde metode (Hidrologiese Navorsingsinstituut 1983 (Tabel 2). Die akkuraatheid van die voorgestelde metode is ook getoets deur die standaard addisiemethode. Bekende hoeveelhede totale alkaliniteit is by watermonsters gevoeg en die resultate voor en na addisie is verwerk. Die waardes wat verkry is deur die voorgestelde metode en dié deur die standaard addisie modifikasie, verkyn in Tabel 3. Dit blyk duidelik dat die herwinbaarheid voldoende is. Die herwinbaarheid van die voorgestelde metode oor vyf dae is ook getoets. Kontrole monsters is oor 'n tydperk van vyf dae teen standaardoplossings geëvalueer. Herwinbaarheid was beter as 99%.

Die VIA metode wat hier beskryf word, is geskik vir die bepaling van totale alkaliniteit teen 'n tempo van 120 monsters per uur met 'n variasiekoëffisiënt van beter as 1,40%.

Erkenning

Hierdie projek is uitgevoer met finansiële ondersteuning van die Waternavorsingskommissie, die Wetenskaplike en Nywerheidsnavorsingsraad en die Universiteit van Pretoria.

Verwysings

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1975) *Book of ASTM Standards*, Part 31, Water, ASTM, Philadelphia. 111-119.
- BETTERIDGE, D. (1978) Flow-injection analysis. *Anal. Chem.* 50(9) 832A.
- GREENBERG, A.E. en NAVONE, R. (1958) Use of the control chart in checking anion-cation balances in water. *J. Am. Wat. Wks. Ass.* 50(10) 1365.
- HIDROLOGIESE NAVORSINGSINSTITUUT (1983). Persoonlike mededeling.
- RANGER, C.B. (1981) Flow injection analysis. Principles, techniques, applications, design. *Anal. Chem.* 53(1) 20A.
- RŮŽIČKA, J. en HANSEN, E.H. (1975) Flow injection analysis. Part 1. A new concept of fast continuous flow analysis. *Anal. Chim. Acta.* 78 145.
- RŮŽIČKA, J. en HANSEN, E.H. (1980) Flow injection analysis. Principles, applications and trends. *Anal. Chim. Acta.* 114 19.
- RŮŽIČKA, J. en HANSEN, E.H. (1981) *Flow injection analysis*. Wiley, New York, USA.
- STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA en WPCF, Washington (15de Uitgawe, 1980).
- VAN STADEN, J.F. (1981) Some application aspects of flow-injection analysis. 182nd ACS National Meeting, New York, August 1981, Div. Analytical Chem., Symp. on flow-injection and other unsegmented continuous-flow sample processing systems, Paper No. 23.
- VAN STADEN, J.F. (1983) *Flow-injection Analysis. Minicourse*. S.A. Chemiese Instituut. Suid-Transvaal. Universiteit van die Witwatersrand, Johannesburg.

GUIDE TO AUTHORS

1. AIMS AND SCOPE

This journal aims at publishing original work in all branches of water science, technology and engineering, *viz.* water resources development; industrial and municipal water and effluent management; environmental pollution control; hydrology and geohydrology; agricultural water science; limnology; the hydrological cycle; etc.

2. GENERAL

- 2.1 Papers will be accepted in English or Afrikaans.
- 2.2 Papers should be accompanied by an abstract. In preparing abstracts, authors should be brief but not at the expense of intelligibility. Papers written in Afrikaans should carry an extended English summary to facilitate information retrieval by international abstracting agencies.
- 2.3 Specialist terms which may be unfamiliar to the wider readership should be explained freely in the body of the text and, if essential, in the abstract.
- 2.4 Review articles will normally be prepared by invitation, but authors may submit such papers or suggestions for consideration to the Editor. A review is an authoritative and critical account of recent and current research or technology in a specialized field.
- 2.5 The submission of a paper will be taken to indicate that it has not, and will not, without the consent of the Editor, be submitted for publication elsewhere.
- 2.6 One hundred free reprints of each paper will be provided. Any additional copies of reprints must be ordered from the printer. (address available on request).
- 2.7 Manuscripts should be submitted to: **The Editor, WATER SA, PO Box 824, PRETORIA 0001.**

3. SCRIPT REQUIREMENTS

- 3.1 An original typed script in double spacing and two copies should be submitted. The title should be concise and followed by the authors' names and complete addresses. One set of original line drawings on good quality drawing paper or glossy photoprints should be submitted. Photographs should be on glossy and not matt paper, enlarged sufficiently to permit clear reproduction in half-tone. Three sets of copies should accompany each submission. All illustrations (line-drawings and photographs) must be fully identified on the back and should be provided with descriptive legends typed on a separate sheet. Illustrations should be packed carefully, with cardboard backing, to avoid damage in the post. The appropriate positions of illustrations should be indicated in the text.
- 3.2 Tables are numbered in arabic numbers (Table 1) and should bear a short yet adequate descriptive caption. Their appropriate position in the text should be indicated.
- 3.3 The SI system (International System of units) should be used.
- 3.4 References to published literature should be quoted in the text as follows: Smith (1978) the date of publication, in parentheses, following the author's name. All references should also be listed together at the end of each paper and not given as footnotes. They should be arranged in alphabetical order (first author's surname) with the name of the periodical abbreviated in the style of the *World List of Scientific Periodicals* (4th edn, Butterworths, London, 1963-1965, with supplements) and appear as follows:

- MATSON J.V. and CHARACKLIS W.G. (1976) Diffusion into microbial aggregates. *Water Research* 10(10) 877-885.
- THRING M.W. (1975) *Air Pollution* p 132 Butterworths, London.
-