

Vloei-inspuit analise vir die totale alkaliniteit in oppervlakte-, grond- en huishoudelike water met behulp van 'n enkelpunttitrasiesisteam

JF van Staden,

Departement Chemie, Universiteit van Pretoria, Pretoria 0002, Suid-Afrika

Abstract

Flow-injection analysis of the total alkalinity in surface, ground and domestic water using a single-point titration system

An electrometric single-point titration system for the determination of total alkalinity in surface, ground and domestic water is described. The method is based on a combination of flow-injection analysis and single-point titration. The sample is reacted with an acid linear-response buffer solution and the pH of the resulting solution is measured with a glass electrode in a flowthrough assembly. 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 0,8%. Colour and turbidity interferences are eliminated.

Inleiding

Die standaard prosedures (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1980; American Society for Testing and Materials, 1975) vir die bepaling van totale alkaliniteit in water kan in die volgende twee kategorieë geplaas word naamlik, elektrometriese (potensiometriese) titrasies en kleurverandering (kleurvergelykende) titrasies. Van hierdie twee kategorieë word die mees presiese en akkurate resultate gegee deur elektrometriese titrasies.

Weens die probleme wat ondervind word met die aansluiting van gemeganiseerde titrasieprosedures by vloei-analiseerders is hoofsaaklik beweeg na metodes wat gebaseer is op die verlies of verhoging in absorpsiewaardes in 'n aantal verskillende gebufferde suurbasis indikatoroplossings wanneer 'n watermonster hierby gevoeg word.

Willis en Mullins (1983) het twee instrumente geëvalueer om geskikte reaksietoestande te vind vir die bepaling van beide lae en hoë alkaliniteitswaardes volgens 'n konvensionele gesegmenteerde kontinue-vloei indikatormetode. Behalwe die lae analisefrekwens wat inherent is by gesegmenteerde vloei, het die outeurs ook probleme ondervind om die kalibrasiekromme oor die hele konsentrasiegebied te lineariseer. Van Staden en Van Vliet (1984) het 'n vinniger outomatiese prosedure vir die bepaling van totale alkaliniteit in oppervlakte-, grond- en huishoudelike water ontwikkel. Die metode is gebaseer op die beginsels van die vloei-inspuit tegniek gekombineer met die kolorimetriese bromokresolgroen bepaling en is geskik vir die analise van totale alkaliniteit teen 'n tempo van tot 120 monsters per uur met 'n variasiekoëffisiënt van beter as 1,40%. Daar is egter gevind dat steurings soos kleur, troebelrigheid en afvalmateriaal probleme veroorsaak wat hoofsaaklik bydra tot die lae akkuraatheid wat in sommige gevalle verkry word. Kleur en troebelrigheid kan verwyder word met die outomatiese voorklepfiltrasië met geaktiveerde koolstof-filtreerpapier wat deur Van Staden (1986) vir die vloei-inspuit turbidimetriese analise van sulfaat ontwikkel is. Daar is egter gevind dat dit nie 'n oplossing bied vir die verwydering van steurende oksiderende of reduserende stowwe wat in afvalwater voorkom in die geval van die bepaling van totale alkaliniteit nie.

Die akkuraatheid vir bogenoemde bepaling in vloeisisteme

kan waarskynlik alleen verhoog word deur gebruik te maak van 'n prosedure wat gebaseer is op een of ander vorm van gemeganiseerde elektrometriese titrasies. Slegs 'n paar artikels oor kontinue-vloei titrators het tot dusver verskyn (Blaedel en Laessig 1964, 1965, 1966). 'n Nadeel van hierdie sisteme is die relatief lae analisefrekwens van ongeveer een monster elke ses minute.

Hierteenoor het Růzicka en medewerkers (1977) en later Stewart (1981) die gradiënt idee by vloei-inspuit analise (VIA) aangepas in 'n verdere ontwikkeling van die kontinue titrimetriese tegniek. Die gradiënt is geskep binne-in 'n kontinue ongesegmenteerde vloeistroom. Die nadele van hierdie sisteme is die volgende. Piekbreedte in plaas van piekhoogte word as meet-sisteam gebruik. Omdat die breedte van die piek varieer, is dit moeilik om die tegniek te outomatiseer. Die breedste piek vorm die bepalende faktor en beheer dus die analisefrekwens (20-60 monsters per uur). Die presisie van die metode is swak en in hierdie laboratorium was die beste wat bereik kon word, 'n variasiekoëffisiënt van ongeveer 7%.

'n Belangrike bydrae tot die meganisering van titrasieprosedures op kontinue vloei-analiseerders is gelewer deur Aström (1979) wat die beginsel van enkelpunt titrasie (Leithe, 1964, Havas, 1975) met die vloei-inspuit tegniek gekombineer het. Åström (1979) het die beginsel van lineêre respons reagentse en vloei-inspuit analise gekombineer deur 'n prosedure vir enkelpunt vloei-inspuit titrasies te beskryf wat toegepas word op die analise van sure en basiese, asook mengsels daarvan.

Die toepasbaarheid van bogenoemde beginsel op die komplekse karbonaatsisteme is ondersoek. Hierdie artikel beskryf die resultate van so 'n ondersoek en die praktiese uitvoerbaarheid daarvan as 'n vloei-inspuitprosedure vir die bepaling van totale alkaliniteit in oppervlakte-, grond- en huishoudelike water.

Ekperimenteel

Apparaat

- Monsternemingsklep
'n Carle mikrovolume tweeposisie monsternemingsklep (Carle Katalogusnommer 2014) met twee monsternemings-lusse is gebruik. Die klepsisteam is gesinchroniseer met die monsternemingseenheid. 'n Peristaltiese pomp voorsien die draerstream teen 'n konstante vloeitempo.
- Cenco monsternemer

- Cenco peristaltiese pomp wat teen 10 revolusies per minuut funksioneer.
- Vermengingsstelsel (kyk Figuur 1)
- Orion model 901 pH meter.
- Schott mikro pH gekombineerde elektrode met tipe N60 silindriese glasmembraan, Ag/AgCl interne verwysings-elemente, zero potensiaal pH-waarde = 7, platinum aansluiting, weerstand (R) by 25°C = 600ΩM, deursnee 3 mm en werkgebied 20 tot 80°C en pH 0 tot 14.
- Cenco registreerder.

Reagense

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

Natriumchloriedoplossing

Los 11,688 g natriumchloried in gedistilleerde water op en verdun kwantitatief na 2 dm³. Dit lewer 'n 0,10 mol.dm⁻³ NaCl-oplossing.

Stam-bufferoplossing

Berei 'n mengsel wat bestaan uit die volgende bufferkomponente. Los elkeen agtereenvolgens soos hieronder aangedui op in 4 dm³ van 'n 0,10 mol.dm⁻³ NaCl-oplossing en verdun kwantitatief na 5 dm³ met 'n 0,10 mol.dm⁻³ NaCl-oplossing.

- 1,1135 g soutsuur
- 0,8300 g diëtielmalonaat
- 42,0980 g sitroensuur
- 2,5370 g p-nitrofenol
- 31,9310 g diëtielbarbituursuur
- 14,7010 g boorsuur

Die samestelling van hierdie mengsel is krities.

Werkbufferoplossings

Verdun die stam-bufferoplossing tienkeer met 'n 0,10 mol.dm⁻³ NaCl-oplossing. Neem 100 cm³ van die stamoplossing en verdun kwantitatief na 1 dm³ met 'n 0,10 mol.dm⁻³ NaCl-oplossing.

0,1 mol.dm⁻³ NaOH-oplossing

Los 4 g natriumhidroksied op en verdun kwantitatief na 1 dm³ met gedistilleerde water. Berg die oplossing in 'n polietileenhouer.

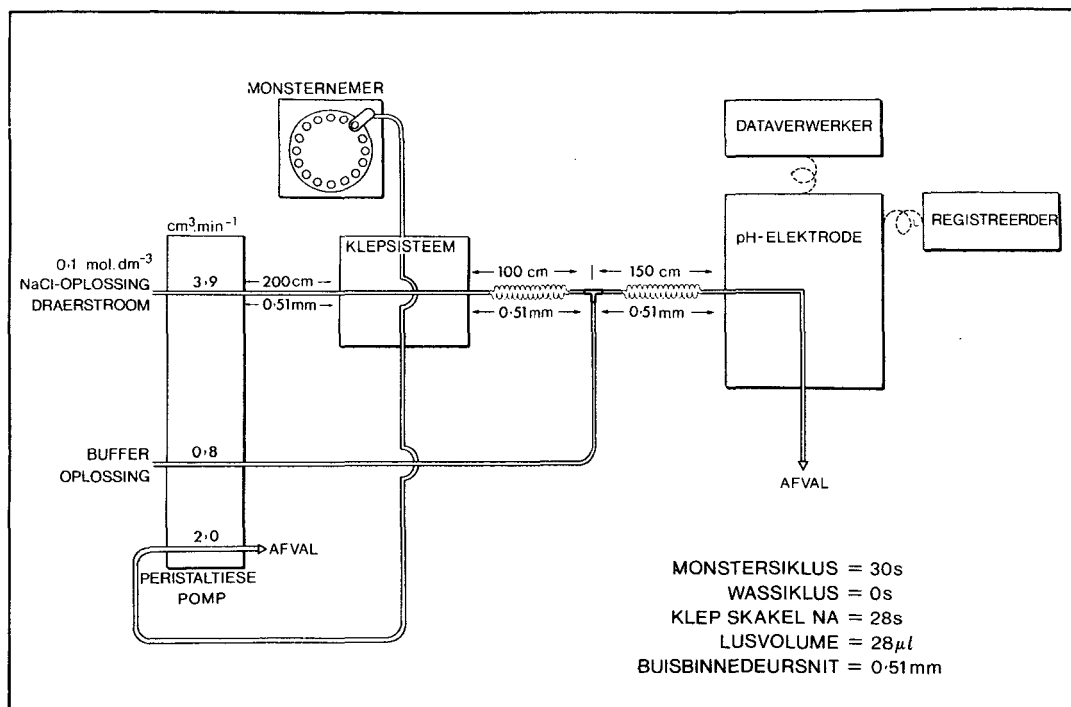
0,1 mol.dm⁻³ soutsuurooplossing

Los 8 cm³ gekonsentreerde soutsuur (soortlike gewig = 1,19; pro analysi-Merck) in 500 cm³ gedistilleerde water op. Verdun kwantitatief na 1 dm³ met gedistilleerde water.

Standaard

Stam-waterstofkarbonaatoplossing

Los 13,7678 g natriumwaterstofkarbonaat (NaHCO₃), gedroog



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

vir 1 uur by 60°C, in gedistilleerde water op. Verdun kwantitatief na 1 dm³ met gedistilleerde water. Hierdie oplossing bevat 10 mg waterstofkarbonaat in 1 cm³.

Standaard-waterstofkarbonaatwerkoplossings

Berei 'n reeks standaard werkoplossings (20 – 800 mg.dm⁻³ HCO₃⁻) in 500 cm³ volumetriese fesse deur verdunning van geskikte porsies van die stam-waterstofkarbonaatoplossing.

Monsterpreservering

Preserveer die monsters met 20 mg Hg(II) per dm³ monster. Die monsterbottels moet heeltemal gevul wees en moet nie voor die analise oopgemaak word nie.

Analitiese vloeisistiem

'n Skematiese diagram van die analitiese vloeisistiem vir die bepaling van totale alkaliniteit verskyn in Figuur 1. Die vermengingsistiem bestaan uit Tygonbuis met 'n binnedeursnee van 0,51 mm. Die buise is as vermengingspoele om 15 mm Perspexstawe gedraai. Lynlengtes word in Figuur 1 aangetoon. 'n Cenco peristaltiese pomp wat teen 10 revolusies per minuut funksioneer voorsien die draer en bufferstrome teen konstante vloeitempo's. Monsters van 'n outomatiese Cenco monsternemer word outomaties met behulp van 'n 28 µl monsterlus in die draerstroom ingelaat. 'n Monstersiklus van 30 s word tussen opeenvolgende monsters gehandhaaf. Dit gee 'n analisefrekwens van 120 monsters per uur. Die monsternemingsklepsistiem skakel elke 28 s nadat die monsternemer na die volgende monster beweeg het. Die klepsistiem is gesinchroniseer met die monsternemingseenheid.

Die analitiese vloeisistiem word, nadat die werksvrag monsteraanalisies voltooi is, eers vir 10 minute met 0,1 mol.dm⁻³ NaOH-oplossing, dan vir 10 min. met 0,1 mol.dm⁻³ HCl-oplossing en finaal vir 10 minute met water gespoel. Dit is nodig omdat die buffermengsel tesame met die NaCl-oplossing 'n neerslag in die buisies mag vorm wanneer dit ornag staan.

Resultate en bespreking

In die bepaling van totale alkaliniteit in water met vloeï-inspuit analise beïnvloed die bufferkapasiteit van die vloeïestroom in die deurvloeïedektor die lineariteit van die bepaling. Die bufferkapasiteit is 'n funksie van die bufferkonsentrasie. Die bufferkonsentrasie in die omgewing van die deurvloeïedektor word deur die draerstroomvloeïetempo, bufferstroomvloeïetempo en die reagensbottel se bufferkonsentrasie beheer. Gevolglik is daar besluit om eers die konsentrasies van die verskillende komponente in die bufferoplossing wat in die reagensbottel teenwoordig is te optimiseer.

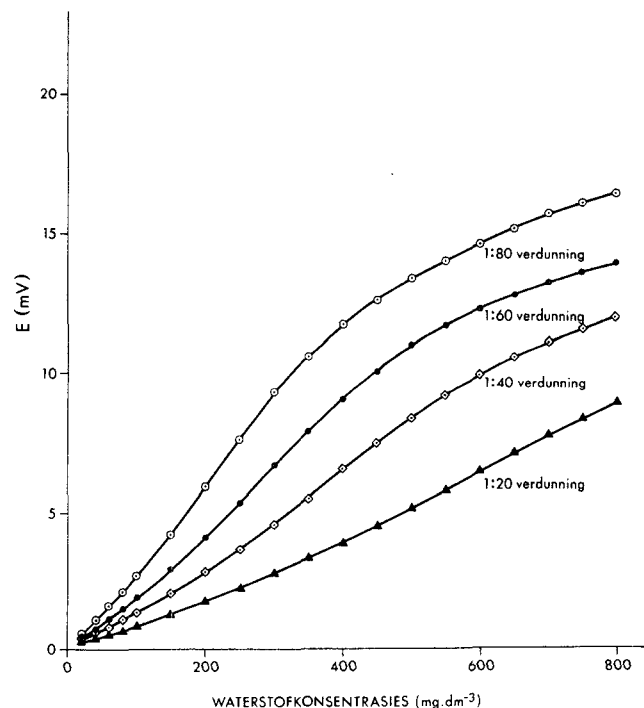
Johansson en Backen (1974) het gevind dat dit moontlik is om 'n mengsel van swak sure te berei wat feitlik 'n lineêre verband tussen die hoeveelheid basis in die monster en die pH verskaf vir eenvoudige sisteme. Johansson en Backen (1974) en Åström (1977, 1978, 1979) het gevind dat daar sekere kriteria is waaraan so 'n suurmengsel sowel as die eksperimentele prosedure moet voldoen voor die suksesvolle implementering in 'n enkel-punttitrasie. Bogenoemde beginsels is aangewend by die ontwikkeling van die geskikte buffersamestelling. (Kyk reagens).

Vir die enkel-punttitrasie van die alkaliniteitsmonster met

die lineêre buffermengsel, word 'n sekere reaksietydverloop benodig om reaksie-ewewig te bereik en is 'n sekere graad van vermenging nodig vir hoë presisie. Lynlengte, buisdeursnee en draerstroomvloeïetempo beïnvloed nie net die presisie en lineariteit nie, maar ook die analisefrekwens van die bepaling. Daar is gevind dat 'n buisdeursnee van 0,51 mm en 'n lynlengte van 250 cm die beste resultate lewer ten opsigte van presisie en analisefrekwens. Resultate het verder getoon dat 'n draerstroomvloeïetempo van 3,9 cm³.min⁻¹ en 'n bufferstroomvloeïetempo van 0,8 cm³.min⁻¹ die beste kontinue verdunning, analisefrekwens, lineariteit en presisie lewer. Indien die verhouding tussen die draerstroom- en bufferstroomvloeïetempo vergroot word, lei dit effektief tot 'n groter verdunning van die buffermengsel in die vermengingsistiem. Gevolglik neem die gevoeligheid van die sistiem toe, maar die lineariteit van die kalibrasiekromme verswak drasties.

Verdere verhoging van die draerstroomvloeïetempo verlaag die presisie, terwyl drukprobleme in die buise ontstaan wat gepaard gaan met lekkasies wat ontstaan en buise wat afspring. Dienooreenkomstig neem die gevoeligheid van die sistiem af indien die verhouding tussen draerstroom- en bufferstroomvloeïetempo's verklein word. Terselfdertyd neem die analisefrekwens af indien die draerstroomvloeïetempo verlaag word.

Monstervolume en verdunning van die oorspronklike bufferkonsentrasie (soos teoreties bereken vir elke individuele komponent van die mengsel) beïnvloed ook lineariteit en presisie. In die geval van lineariteit is gevind dat die monstervolume en verdunning interafhanklik en 'n kritiese faktor is. Gevolglik is die in-



Figuur 2
Invloed van verdunning op lineariteit. Monstervolume = 28 µl. Draerstroomvloeïetempo = 3,90 cm³.min⁻¹. Bufferstroomvloeïetempo = 0,80 cm³.min⁻¹. Lynlengte = 250 cm. Buisdeursnee = 0,51 mm.

vloed van verdunning op monstervolume ondersoek. Dit is herhaal vir 'n paar monstervolumes. Daar is gevind dat 'n monstervolume van 28 μl en 'n verdunning van 1:20 van die oorspronklike buffermengsel (Figuur 2) die beste lineariteit, presisie en analisefrekwens lewer. (Vir die stam-bufferoplossing soos dit onder eksperimenteel uiteengesit is, is dit 'n tienvoudige verdunning).

Die resultate van 'n reeks totale alkaliniteitbepalings verskyn as 'n tipiese verteenwoordigende strookkaart registreerderuitdruk in Figuur 3. Die analisetempo is 120 monsters per uur. Die invloed van monsteroordrag is geëvalueer deur analyses na willekeur uit te voer (kyk Figuur 3). Dit blyk duidelik dat die oordrag van een monster na 'n tweede minimaal is (kleiner as 0,5%). Geen noemenswaardige basislynverandering vir die meer as 160 bepalinge (oor 'n tydperk van langer as 1 uur) soos aangetoon in Figuur 3 is ondervind nie.

Die presisie van die metode is op standaard (Tabel 1) en op standaardmonsters getoets (Tabel 2). Die standaardafwyking is minder as 0,8% vir 16 toetse op elke watermonster.

Om die akkuraatheid van die voorgestelde VIA-metode te toets, is 'n reeks monsters ontleed en die resultate vergelyk met dié wat verkry is met die elektrometriese metode (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1980; American Society for Testing and Materials, 1975) en 'n outomatiese bromokresolindikatormetode. Die voorgestelde VIA-

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

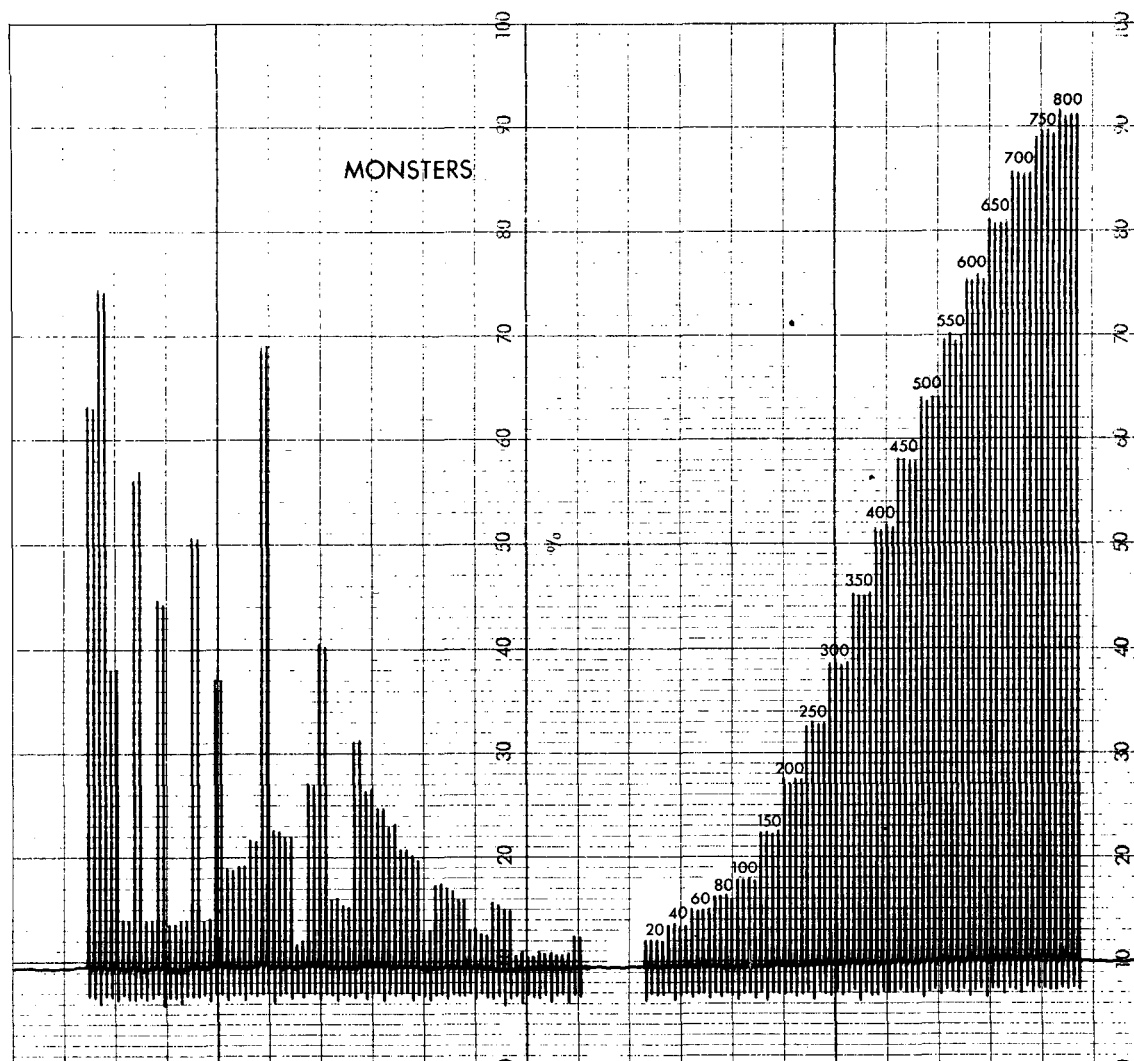
Monster	Waterstof-karbonaatkonsentrasie as $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	Standaard = ^a afwyking %
1	20	0,79
2	40	0,77
3	60	0,76
4	80	0,74
5	100	0,73
6	150	0,70
7	200	0,70
8	250	0,68
9	300	0,67
10	350	0,61
11	400	0,57
12	450	0,56
13	500	0,54
14	550	0,52
15	600	0,47
16	650	0,44
17	700	0,38
18	750	0,32
19	800	0,29

^aVir 16 toetse in elke geval.

TABEL 2
VERGELYKING VAN RESULTATE VERKRY MET 'N STANDAARD OUTOMATIESE GESEGMENTEERDE METODE, DIE ELEKTROMETRIESE METODE EN DIE VOORGESTELDE VIA-METODE.

Monster	Outomatiese gesegmenteerde metode $[\text{HCO}_3^-]$ in $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	Elektrometriese metode $[\text{HCO}_3^-]$ in $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	VIA-metode $[\text{HCO}_3^-]$ in $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	Standaard = ^a afwyking %
1	27	27	27	0,78
2	7	8	8	0,80
3	6	9	8	0,80
4	15	16	16	0,79
5	13	14	14	0,82
6	9	11	12	0,79
7	57	61	62	0,75
8	61	64	68	0,74
9	31	30	29	0,77
10	39	36	37	0,76
11	59	128	136	0,71
12	79	137	148	0,69
13	122	151	160	0,70
14	34	37	38	0,76
15	105	121	124	0,72
16	158	199	196	0,70
17	189	237	242	0,66
18	58	64	62	0,76
19	264	281	276	0,67
20	462	489	499	0,54
21	46	53	48	0,76
22	267	291	288	0,69
23	41	41	42	0,76
24	421	435	432	0,57
25	357	344	348	0,60
26	49	46	48	0,77
27	295	291	296	0,66
28	671	644	637	0,45
29	465	497	490	0,53
30	48	48	48	0,77

^aGemiddelde resultaat van 16 toetse in elke geval, met relatiewe standaardafwyking vir die VIA-metode.



Figuur 3
 Invloed van monsteroordrag en basisyndryf. Tipiese registreerderuitdruk vir 'n verteenwoordigende lopie van 'n aantal standaarde en monsters. Die getalle op die pieke dui die totale alkaliniteit as mg.dm^{-3} waterstofkarbonaat aan.

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	48	47	97,9
2	27	27	100,0
3	490	486	99,2
4	637	631	99,1
5	348	354	101,7
6	276	272	98,6
7	160	159	99,4
8	196	189	96,4
9	62	61	98,4
10	37	38	102,7

metode vergelyk verder gunstig met 'n standaard elektrometriese metode en in sommige gevalle is beter resultate verkry met die standaard elektrometriese metode as wat die geval met die bromokresolmetode was (Tabel 2). Dit is moontlik weens sturings alreeds genoem (byvoorbeeld kleursturings) wat in die monsters aanwesig mag wees. Die akkuraatheid van die voorgestelde metode is ook getoets deur die standaard addisiemetode. 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 deur die standaard addisiemodifikasie verskyn in Tabel 3. Dit blyk duidelik dat die herwinbaarheid voldoende is. Die herwinbaarheid van die voorgestelde metode oor vyf dae is ook getoets. Kontrolemonsters is oor 'n tydperk van vyf dae teen standaardoplossings geëvalueer. Gemiddelde herwinbaarheid was beter as 99%. Die resultate het egter getoon dat die waardes van sommige monsters wel betekenisvol kan wissel indien die monsterbottels te veel oopgelaat en aan die atmosfeer blootgestel word.

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 0,8%.

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.
- ÅSTRÖM, O. (1977) Single-point titrations. Part 2. Experimental determination of bases. *Anal. Chim. Acta* **88** 17.
- ÅSTRÖM, O. (1978) Single-point titrations. Part 3. Experimental determination of acids. *Anal. Chim. Acta* **97** 259.
- ÅSTRÖM, O. (1979) Single-point titrations. Part 4. Determination of acid and bases with flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta* **105** 67.
- BLAEDEL, W.J. en LAESSIG, R.H. (1964) Continuous automated, buretteless titrator with direct readout. *Anal. Chem.* **36** 1617.
- BLAEDEL, W.J. en LAESSIG, R.H. (1965) Continuous titrations with a tubular mercury-EDTA electrode. *Anal. Chem.* **37** 332.
- BLAEDEL, W.J. en LAESSIG, R.H. (1965) Continuous EDTA titrations with a dropping mercury electrode. Automated titrations based on nonsymmetrical curves. *Anal. Chem.* **37** 1255.
- BLAEDEL, W.J. en LAESSIG, R.H. (1965) Continuous back-titrations with direct readout. Application to EDTA systems. *Anal. Chem.* **37** 1651.
- BLAEDEL, W.J. en LAESSIG, R.H. (1966) Continuous EDTA titrations at low concentrations. *Anal. Chem.* **38** 186.
- HAVAS, J. (1975) Procedure for direct potentiometric determination of acid and base concentrations. *Magy. Kém. Foly.* **81** 426.
- JOHANSSON, G en BACKEN, W. (1974) Single-point titrations. Part 1. The determination of bases. *Anal. Chim. Acta* **69** 415.
- LEITHE, W. (1964) Automatische Säure/Base-Bestimmungen durch potentiometrische Einpunk-Titration *Chem.-Ing.-Tech.* **36** 112.
- RŮZICKA, J., HANSEN, E.H. en MOSBAEK, H. (1977) Flow injection analysis. Part IX. A new approach to continuous flow titrations. *Anal. Chim. Acta.* **92** 235.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (1980) 15de Uitgawe. APHA-AWWA-WPCF. Washington. 253-257.
- STEWART, K.K. (1981) Automated titrations: The use of automated multiple flow injection analysis for the titration of discrete samples. *Journal of Automatic Chemistry.* **3** 30.
- VAN STADEN, J.F. (1986) Vloei-inspuit turbidimetrie analyse van sulfaat. *Water SA* **12**(1) 43-50.
- VAN STADEN, J.F. en VAN VLIET, H.F. (1984) Vloei-inspuit analyse vir die totale alkaliniteit in oppervlakte-, grond- en huishoudelike water volgens die geoutomatiseerde bromokresolgroen metode. *Water SA* **10**(3) 168-174.
- WILLIS, R.B. en MULLINS, G.L. (1983) Automated analysis for water alkalinity. *Anal. Chem.* **55** 1173.