

RIVM rapport 518001012/2002

**Bepaling van het zuur- of baseverbruik  
en van de alkaliniteit met Titrino 736**

Y. Nur en R.F.M.J. Cleven

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van de Directie van het RIVM, in het kader van project 518001 'Milieu/methodenontwikkeling'.

## Abstract

A 736Ω Metrohm titrator for ascertaining the acidity in rainwater and alkalinity in groundwater was validated by determining performance characteristics for two determination methods, i.e. potentiometric determination of pH in rainwater, and potentiometric determination of the levels of bicarbonate, carbonate and hydroxide in groundwater. For each method the performance characteristics were determined in terms of reproducibility and detection limits. The performance characteristics determined for both methods were appeared comparable to those of the previously applied methods. The determination started with the pH and sample temperature readings. The determination of the acidity is carried out by gradually adding a 0,002 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> standard as titrant to the sample up to a fixed end-point of pH 4 and subsequently titrating back with 0,002 mol/l NaOH standard. The addition of NaOH standard is stopped when a fixed end-point of pH 5,6 is reached. The reproducibility, in terms of the relative standard deviation of the acidity determination is better than 4% at 100 μmol/l H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. The detection limit is 5 μmol/l for both hydroxide and hydronium. Acidity determination takes place in 8 minutes. The determination of the alkalinity (interpreted as the sum of the concentrations of bicarbonate, carbonate and hydroxide) is carried out by gradually adding a 0,05 mol/l HCl standard to the sample up to fixed end point of pH 8,3 (if the pH of the sample is higher than 8,3) and then up to end point of pH 4,5. The reproducibility, in terms of the relative standard deviation, of the alkalinity determination is 5% by 25 mmol/l (bi)carbonate. The detection limit for bicarbonate is 0,02 mmol/l. The applicable concentration range is 0,02 - 60 mmol/l. A typical alkalinity determination takes place in 10 minutes.

# Inhoud

## Samenvatting 4

### 1. Inleiding 5

#### 1.1 Doel 7

#### 1.2 Prestatiekenmerken 8

### 2. Materialen en methoden 9

#### 2.1 Materialen 9

##### 2.1.1 Chemicaliën 9

##### 2.1.2 Apparatuur 10

#### 2.2 Methoden 10

##### 2.2.1 Zuur- of baseverbruik 11

##### 2.2.2 (Bi)carbonaatgehalte 11

### 3. Resultaten 12

#### 3.1 Zuur- of baseverbruik 12

#### 3.2 (Bi)carbonaatgehalte 17

#### 3.3 Robuustheid 21

#### 3.4 Berekeningen 23

### 4. Discussie 25

### 5. Conclusies 27

## Literatuur 28

## Bijlage 1: Verzendlijst 29

## Samenvatting

Het doel van dit rapport is het valideren van een titratie-systeem (736Ω Metrohm) door het vaststellen van de prestatiekenmerken met betrekking tot twee bepalingmethoden, namelijk de potentiometrische bepaling van de pH en zuur- of baseverbruik van regenwater, en de potentiometrische bepaling van het gehalte aan carbonaat, waterstofcarbonaat en hydroxide in grondwater. Voor elk van de methoden zijn aantoonbaarheidsgrens, reproduceerbaarheid, robuustheid en (voor carbonaat/ waterstofcarbonaat) het meetbereik vastgesteld. Onderzocht is of de reproduceerbaarheid, bepaald met standaard-oplossingen, ook in de matrix van toepassing is. Voor beide nieuwe methoden zijn de bepaalde prestatiekenmerken vergelijkbaar met de prestatiekenmerken van huidige methoden.

Voor de bepaling van het zuur- of baseverbruik van regenwater is de aantoonbaarheidsgrens 5  $\mu\text{mol/l}$  hydroxylionen ( $\text{OH}^-$ ) dan wel hydroniumionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). De RSD voor de reproduceerbaarheid van het zuur-of baseverbruik is beter dan 4% bij 100  $\mu\text{mol/l}$   $\text{H}_3\text{O}^+$ , en die van de pH-bepaling is beter dan 0,09 pH -eenheden. De analysetijd is 8 minuten, bij 100  $\mu\text{mol/l}$   $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Bepaling van het carbonaat en waterstofcarbonaat gehalte in grondwater:

De aantoonbaarheidsgrens is voor zowel carbonaat als waterstofcarbonaat 0,02 mmol/l. Het meetbereik voor waterstofcarbonaat is 0,02 tot 60 mmol/l.

De RSD voor reproduceerbaarheid is voor waterstofcarbonaat beter dan 5% bij een waterstofcarbonaatconcentratie van 25 mmol/l. De analysetijd is ca. 10 minuten, bij 60 mmol/l waterstofcarbonaat.

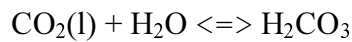
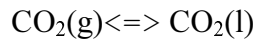
# 1. Inleiding

In het laboratorium voor anorganische analytische chemie (LAC) worden routinematig de bepaling van zuur- of baseverbruik in regenwater, en van het carbonaat- en bicarbonaatgehalte in drink- en grondwater uitgevoerd. Methodisch worden de beide bepalingen ook beschreven in respectievelijk NEN 6587<sup>(1)</sup> en in NEN 6532<sup>(2)</sup>.

Een aantal luchtverontreinigende stoffen die worden uitgestoten kunnen (gedeeltelijk) omgezet worden in zure verbindingen. Het gaat daarbij met name om zwaveldioxyde ( $\text{SO}_2$ ), stikstofoxyden (zoals  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$ ), kooldioxide ( $\text{CO}_2$ ) en ammoniak ( $\text{NH}_3$ )<sup>(3)</sup>. Zwaveldioxyde, dat vooral vrijkomt bij de verbranding van zwavelrijke fossiele brandstoffen en in mindere mate bij de productie van zwavelzuur, wordt voor een deel omgezet in zwavelzuur ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Stikstofoxyden, die mede ontstaan bij verbrandingsprocessen, zoals van colen, olie en gas, en die vrij kunnen komen bij de productie van stikstof-houdende kunstmest, worden gedeeltelijk omgezet in salpeterzuur ( $\text{HNO}_3$ ). Kooldioxide, dat gevormd wordt bij verbranding van (fossiele) brandstoffen wordt, in de atmosfeer omgezet in koolzuur ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Ook ammoniak, dat vooral vrijkomt bij mestproductie en gebruik, kan deels worden omgezet in salpeterzuur. De gevormde zure stoffen kunnen aanleiding geven tot zure neerslag: zure regen en zure mist. Zure neerslag kan zeer schadelijke gevolgen hebben voor bos, heide en oppervlaktewateren. Verder leidt zure regen ook tot directe gezondheidsschade bij mensen (bijvoorbeeld: prikkelend effect op ogen en slijmvliezen) en tot schade aan materialen (corrosiviteit). Zuur- of baseverbruik van regenwater is daarom belangrijke parameter voor beoordeling van de kwaliteit van regenwater.

Hoewel de voornaamste basische stoffen in drink- en grondwater carbonaat, bicarbonaat en hydroxide (het zogenaamde koolstofdioxide-stelsel) zijn, wordt aan de alkaliniteit van grondwater ook bijgedragen door andere basen, zoals uit boraten, fosfaten en silicaten.

Bij titratie in het koolstofdioxide-stelsel spelen de volgende reactievergelijkingen en evenwichtsconstanten een rol <sup>(2)</sup>:

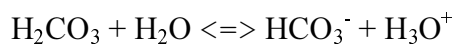


Met:

$$K = [\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2]$$

$$K_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2] = 1,3 \cdot 10^{-3}$$

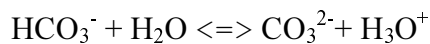


Met:

$$K = [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$K_1 = [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 4,47 \cdot 10^{-7} \text{ mmol/l}$$



Met:

$$K = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HCO}_3^-]$$

$$K_2 = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HCO}_3^-] = 4,69 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$$



met:

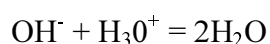
$$K = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]^2$$

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

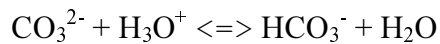
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

Uitgaande van de hierboven beschreven reactievergelijkingen en evenwichtsconstanten kunnen de titraties van koolstofdioxide, carbonaat en waterstofcarbonaat als volgt worden omschreven, in termen van de dominerende evenwichten:

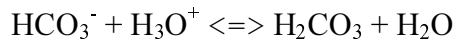
Als de pH groter is dan 10,7 geldt:



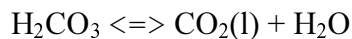
Als  $10,7 < \text{pH} < 8,3$  geldt:



Als  $8,3 < \text{pH} < 4,5$  geldt:



Voor pH lager is dan 4,5 geldt:



pH 8,3 en 4,5 zijn respectievelijk het eerste en tweede equivalentiepunt van koolzuur ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Boven pH 10,7 zijn veel vrije  $\text{OH}^-$  aanwezig die reageren met toegevoegd  $\text{H}_3\text{O}^+$

In dit rapport zal het onderzoek zich richten naar validatie van de methoden met behulp van een titrator van Metrohm. Het validatieonderzoek is uitgevoerd in de periode oktober 2000 tot juni 2001. Aan de hand van deze validatie zijn twee SOP's geschreven, uitgaande van de voorheen gebruikelijke SOP's (SOP LAC/M049 voor zuur- of baseverbruik en de bepaling van de pH van regenwater <sup>(5)</sup> en SOP LAC/M045 voor bepaling van gehalte aan waterstofcarbonaat, carbonaat en hydroxide in drink- en grondwater <sup>(6)</sup>), en uitgaande van instructieboeken en het software programma 'Tinet 2.4' dat de apparatuur bestuurt. Van de validatie zijn de meetgegevens, zoals ruwe data en experimentele omstandigheden, opgenomen in labjournaal 00/LAC/518001/applik.

## 1.1 Doel

Het doel van deze meetrapport is het vaststellen van de prestatiekenmerken van twee nieuwe methoden. De twee methoden zijn:

1. De potentiometrische bepaling van de pH en zuur- of baseverbruik voor regenwater;
2. De potentiometrische bepaling van het gehalte aan carbonaat, waterstofcarbonaat en hydroxide-ionen voor drink en grondwater.

## 1.2 Prestatiekenmerken

Het uiteindelijk doel van elke methode is het verkrijgen van juiste resultaten. Om dit doel te bereiken is het noodzakelijk om de methode te valideren. Dat houdt in bepaling van de prestatiekenmerken.

Vastgesteld worden de volgende prestatiekenmerken:

- Aantoonbaarheidsgrens
- Herhaalbaarheid
- Reproduceerbaarheid
- Meetbereik
- Robuustheid

Onder **aantoonbaarheidsgrens** wordt verstaan de laagste concentratie van de component in het monster waarvan de aanwezigheid nog met een bepaalde onzekerheid kan worden vastgesteld <sup>(4)</sup>.

Onder **herhaalbaarheid** wordt hier verstaan de mate van overeenstemming tussen de meetresultaten van dezelfde meetgrootte, met dezelfde apparatuur verkregen op verschillende dagen, maar uitgevoerd door dezelfde analist.

Onder **reproduceerbaarheid** wordt verstaan de mate van overeenstemming tussen de meetresultaten van dezelfde meetgrootte, verkregen onder wisselende meetomstandigheden.

Onder **meetbereik** wordt verstaan het gebied van de meetgrootte waarbinnen de prestatiekenmerken aan gedefinieerde eisen voldoen.

Onder **robustheid** wordt verstaan de mate van ongevoeligheid van het meetresultaat voor afwijkingen in uitvoering, omstandigheden en hoedanigheid van materialen, zoals deze in de praktijk kunnen voorkomen <sup>(4)</sup>.



## 2. Materialen en methoden

### 2.1 Materialen

#### 2.1.1 Chemicaliën

##### Grondstoffen

- Zwavelzuur, 0,050 mol/l	Titrisol, Merck, 9984
- Natriumhydroxide, 0,100 mol/l	Titrisol, Merck, 9959
- Natriumchloride	p.a., Merck, 6404
- Kaliumchloride	p.a., Merck, 4936
- Water, H <sub>2</sub> O	water van Milli-Q kwaliteit
- Buffer, pH 4,00	gebruiksklaar, Merck, 109435
- Buffer, pH 7,00	gebruiksklaar, Merck, 109439
- Buffer, pH 6,88	gebruiksklaar Merck, 107294
- Borax(di-natriumtetrabora-10-water)	p.a., Merck, 6308
- Natronkalk met indicator	p.a., Merck, 6839
- Zoutzuur	Titrisol, Merck, 9973
- Natriumwaterstofcarbonaat	p.a., Merck, 6329

##### Oplossingen.

- Zwavelzuuroplossingen (0,1000 mol/l)
- Zwavelzuuroplossing (0,0020 mol/l)
- Natriumhydroxide-oplossingen (0,1000 mol/l)
- Natriumhydroxide-oplossing (0,0020 mol/l)
- Natriumchloride-oplossing, verzadigd
- Kaliumchloride-oplossing (3 mol/l)
- Zwavelzuuroplossing (0,0500 mol/l)
- Controlestandaard (100 µmol/l hydronium)
- Water, kooldioxidevrij
- Boraxoplossing
- Zoutzuuroplossing (0,05 mol/l)
- Controlestandaard(ca. 25 mmol/l HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

### **2.1.2 Apparatuur**

- Titreersysteem, 736 GP Titrino  $\Omega$ Metrohm
- Doseerelement, Dosimaat 685
- Buret-wisselopzet,  $\Omega$ Metrohm; inhoud 20 ml
- Buret-wisselopzet,  $\Omega$ Metrohm; inhoud 5 ml
- Monsterwisselaar, 730  $\Omega$ Metrohm
- Monstercarrousel,  $\Omega$ Metrohm
- Gecombineerde glaselektrode  $\Omega$ Metrohm
- Staafroerder, 722  $\Omega$ Metrohm
- Temperatuur sensor Pt 1000  $\Omega$ Metrohm
- Interface, RS232
- Titratiesoftware, Tinet 2.4
- Printer, Panasonic quit KX-p2013

## **2.2 Methoden**

Voor de validatie van de beide bepalingen met de nieuwe en andersoortige apparatuur zijn eerst concept-voorschriften samengesteld uitgaande van vorige procedures, namelijk SOP LAC/M049/06 voor zuur- of baseverbruik en de bepaling van de pH van regenwater en SOP LAC/M045/05 voor bepaling van gehalte aan waterstofcarbonaat, carbonaat en hydroxide in drink- en grondwater. Voorts zijn de instructies van de fabrikant bestudeerd, en de eigenschappen van het softwareprogramma (Tinet 2.4) dat de apparatuur bestuurt. De verkregen inzichten in de nieuwe apparatuur en in haar aansturing zijn in de concept-voorschriften gebracht. De concept-voorschriften zijn getest en verbeterd tijdens het implementatieproces. Na de validatie zullen de concept-voorschriften in Standard Operation Procedures (SOP's) worden omgezet.

### 2.2.1 Zuur- of baseverbruik

Het principe van de bepaling van het zuur- of baseverbruik voor regenwater is gebaseerd op een potentiometrische zuur/base-titratie. Van een (regen)watermonster wordt de pH bepaald en vervolgens wordt een bekende hoeveelheid zwavelzuur toegevoegd tot een pH 4. Daarna wordt met een bekende natriumhydroxide-oplossing in stappen teruggetitreerd tot pH 5,6. Het verschil tussen de toegevoegde hoeveelheid natriumhydroxide en de hoeveelheid zwavelzuur, nodig om pH 5,6 te bereiken, is een maat voor het zuur- of baseverbruik.<sup>(5)</sup>

### 2.2.2 (Bi)carbonaatgehalte

Het beginsel van de bepaling van het carbonaat/waterstofcarbonaat gehalte is eveneens een zuur/base-titratie. Eerst wordt de pH van het monster gemeten met een gecombineerde glas-referentie-elektrode. Vervolgens wordt het met zoutzuur op pH 8,3 gebracht. Het verbruik aan zoutzuur voor deze titratie is een maat voor de hydroxide en/of carbonaatconcentratie van het monster. Vervolgens wordt met zoutzuur verder getitreerd van pH 8,3 tot pH 4,5. Het verbruik aan zoutzuur voor deze titratie tussen de door de pH's gegeven titratiegrenzen, is een maat voor de carbonaat- en waterstofcarbonaatconcentratie van het monster<sup>(6)</sup>. Het toeschrijven van de bijdragen door 'carbonaat' dan wel 'bicarbonaat' aan de alkaliniteit wordt berekend met behulp van de desbetreffende evenwichtsconstante.

### 3. Resultaten

Tijdens de validatie zijn prestatiekenmerken van de methoden zoals meetbereik, precisie aantoonbaarheidsgrens en robuustheid onderzocht en vastgesteld. De precisie zijn vastgesteld voor standaarden, en vervolgens in de matrices getoetst. Ook zijn de nieuwe methoden vergeleken met de vorige methoden. De resultaten zijn weergegeven in de tabellen 1 t/m 15 en in figuur 1 t/m 2.

#### 3.1 Zuur- of baseverbruik

Uitgaande van een geconcentreerde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-standaardoplossing zijn een aantal standaarden van 2, 5, 20, 100, 200 en 300 µmol/l gemaakt. Van elke standaard is tien keer de pH gemeten en het zuur- of baseverbruik bepaald. Gemiddelden, standaarddeviaties en relatieve standaarddeviaties van deze meetreeksen zijn berekend. Zie tabellen 1, 2, 3 en 4.

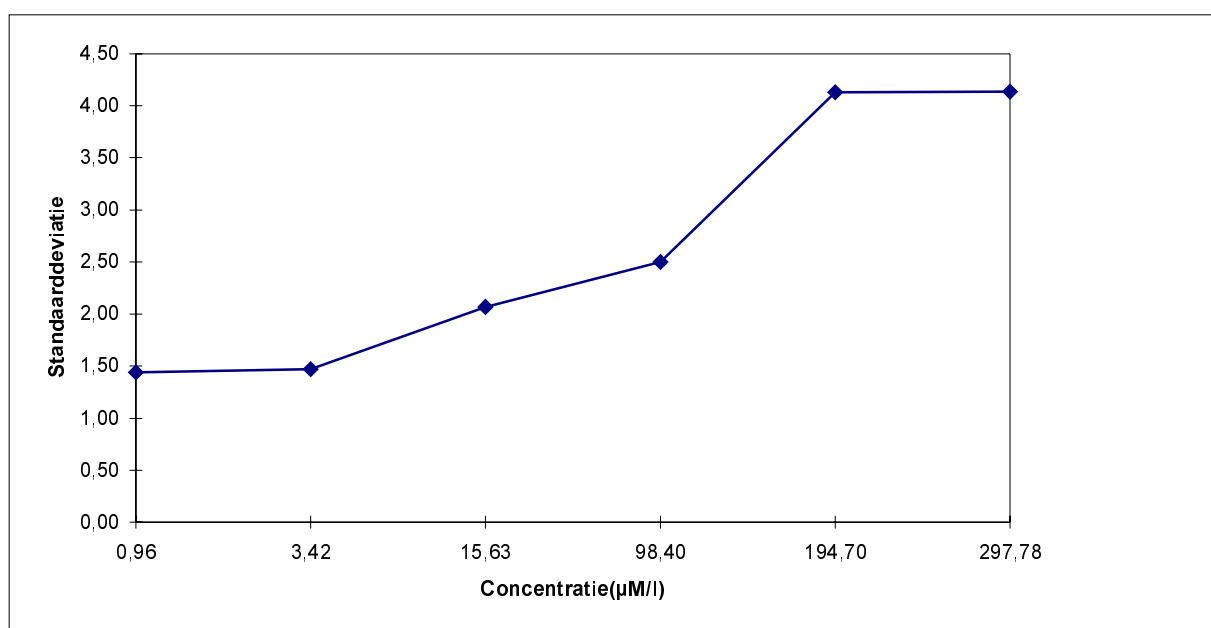
*Tabel 1. Meetresultaten voor herhaalde bepalingen van het zuur- of baseverbruik (in µmol/l) van een aantal zwavelzuur-standaard-oplossingen*

	<b>2 µmol/l</b>	<b>5 µmol/l</b>	<b>20 µmol/l</b>	<b>100 µmol/l</b>	<b>200 µmol/l</b>	<b>300 µmol/l</b>
1	0,94	0,55	18,54	100,01	191,54	288,83
2	0,03	1,14	14,63	96,40	195,66	294,86
3	0,55	4,25	13,26	97,32	189,19	293,92
4	-1,54	4,96	15,76	100,81	188,59	300,66
5	3,38	3,99	13,09	100,75	199,96	302,07
6	2,08	4,48	14,28	93,56	197,25	300,46
7	1,56	3,54	14,96	98,70	191,68	301,40
8	1,46	3,06	15,27	97,81	198,84	297,67
9	-0,74	3,67	18,87	102,71	198,23	298,48
10	1,87	4,56	17,66	98,33	196,11	299,49

Tabel 2. Gemiddelden, s- en RSD-waarden van meetreeksen van tabel 1

Concentr. Standaardopl. ( $\mu\text{mol/l}$ )	Gemiddelde ( $\mu\text{mol/l}$ )	s ( $\mu\text{mol/l}$ )	RSD (%)
2	0,96	1,44	150,05
5	3,42	1,47	43,05
20	15,63	2,07	13,25
100	98,64	2,60	2,64
200	194,71	4,13	2,12
300	297,78	4,14	1,39

Vanwege het feit dat bij zuur- of baseverbruik geen sprake is van blanco - want milli-Q water zelf heeft een pH van 5,6 - worden de resultaten in tabel 2 gebruikt voor het bepalen van aantoonbaarheidsgrens. De concentratie is uitgezet tegen de standaarddeviatie, waarna door extrapolatie uit de grafiek (zie figuur 1) een standaarddeviatie voor de 'blanco' is geschat op 1,44  $\mu\text{mol/l}$ . Hieruit volgt een aantoonbaarheidsgrens (3s) van 4,3  $\mu\text{mol/l}$ .



Figuur 1. Vastgestelde standaarddeviatie voor herhaalde metingen versus zuur- of baseverbruik van standaarden.

In tabel 3 staan pH waarden van standaarden uit tabel 1. Std1, Std2 etc., verwijzen daarbij naar de standaarden met hydroniumionconcentraties van 2, 5 etc.  $\mu\text{mol/l}$ , respectievelijk.

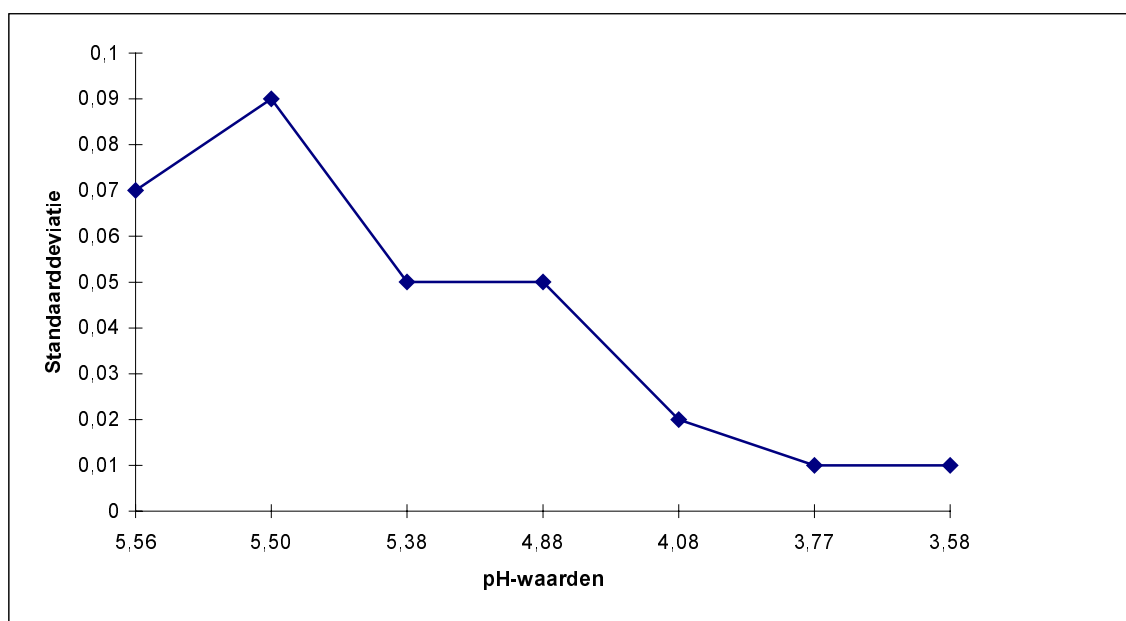
*Tabel 3 Herhaalde pH bepalingen van standaard-oplossingen uit tabel 1*

<b>BLANCO</b>	<b>Std1</b>	<b>Std2</b>	<b>Std3</b>	<b>Std4</b>	<b>Std5</b>	<b>Std6</b>
5,65	5,42	5,45	4,84	4,08	3,78	3,59
5,61	5,55	5,34	4,94	4,09	3,77	3,58
5,59	5,64	5,33	4,94	4,08	3,77	3,58
5,49	5,72	5,4	4,87	4,06	3,79	3,56
5,47	5,7	5,31	4,88	4,08	3,76	3,57
5,44	5,57	5,42	4,85	4,12	3,77	3,58
5,57	5,66	5,47	4,93	4,08	3,78	3,57
5,64	5,59	5,37	4,90	4,09	3,76	3,58
5,54	5,61	5,37	4,82	4,07	3,76	3,58
5,57	5,56	5,38	4,79	4,09	3,77	3,58

*Tabel 4. Gemiddelde, standaarddeviatie en relatieve standaarddeviatie van pH-waarden*

	<b>Gemiddelde</b>	<b>s</b>	<b>RSD (%)</b>
BLANCO	5,56	0,07	1,26
2 $\mu\text{mol/l}$ (std1)	5,60	0,09	1,60
5 $\mu\text{mol/l}$ (std2)	5,38	0,05	0,93
20 $\mu\text{mol/l}$ (std3)	4,88	0,05	1,05
100 $\mu\text{mol/l}$ (std4)	4,08	0,02	0,39
200 $\mu\text{mol/l}$ (std5)	3,77	0,01	0,26
300 $\mu\text{mol/l}$ (std6)	3,58	0,01	0,22

Deze resultaten laten zien dat de precisie van de pH-bepaling altijd beter is dan 0,09 pH-eenheid. In figuur 2 zijn de gemeten pH-waarden en de corresponderende standaarddeviaties uit tabel 4 tegen elkaar uitgezet. Duidelijk is dat de onzekerheid van pH-bepaling groot is in de buurt van pH van de 'blanco', vanwege de logaritmische schaal en de zeer lage activiteit van zowel waterstof- als hydroxylionen in dat gebied.



Figuur 2. Standaarddeviatie van herhaalde metingen versus de pH waarde van standaarden.

Om herhaalbaarheid van het zuur- of baseverbruik te kunnen bepalen is de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  standaardoplossing (100  $\mu\text{mol/l}$ ) herhaald getest. De resultaten zijn al getoond in tabel 2.

Om de reproduceerbaarheid vast te stellen is de herhaalbaarheid, zoals die uit tabel 2 blijkt, ook door een tweede analist, met een standaard van 100  $\mu\text{mol/l}$  getest. Zie tabel 5.

Tabel 5. Bepaling van de herhaalbaarheid van resultaten van standaard 100  $\mu\text{mol/l}$

Standaard	Gem $\mu\text{mol/l}$	s $\mu\text{mol/l}$	RSD (%)	n
100 $\mu\text{mol/l}$	98,50	2,64	2,68	10

Uit beide waarden (2,60 en 2,64  $\mu\text{mol/l}$ ) van de standaarddeviaties voor de herhaalbaarheid ( $s_1$  en  $s_2$ ) kan een maat voor de reproduceerbaarheid worden geschat:

De reproduceerbaarheid:  $s = \sqrt{s_1^2 + s_2^2}$ , hetgeen leidt tot een waarde van 3,71  $\mu\text{mol/l}$ , bevestigt dat voor deze bepaling de reproduceerbaarheid een factor  $\sqrt{2}$  groter is dan de herhaalbaarheid.

Om herhaalbaarheid in monsters te vergelijken met de herhaalbaarheid zoals verkregen in standaarden, zijn de bepalingen (van pH en zuur- of baseverbruik) uitgevoerd met drie regenwatermonsters. Resultaten staan in tabel 6.

*Tabel 6. Gemiddelde (Gem.), standaarddeviatie (s) en relatieve standaarddeviatie (RSD) van herhaalde bepalingen van pH en het zuur-of baseverbruik (in  $\mu\text{mol/l}$ ) van regenwatermonsters*

	<b>Zuur- of baseverbruik Monster 1</b>	<b>pH</b>	<b>Zuur- of baseverbruik Monster 2</b>	<b>pH</b>	<b>Zuur- of baseverbruik Monster 3</b>	<b>pH</b>
<b>Gem,</b>	1,62	5,41	28,14	4,65	30,92	4,60
<b>s</b>	1,13	0,07	0,40	0,01	1,48	0,02
<b>RSD</b>	69,65	1,29	1,42	0,26	4,79	0,43

Als de waarden in tabel 6 worden vergeleken met de interpolaties van de corresponderende waarden in de tabellen 2 en 3, kan worden geconcludeerd dat er geen sprake is van negatieve matrixeffecten, die voor ‘regenwater’ ook niet te verwachten waren.

De resultaten van bepalingen aan monsters, gemeten met de nieuwe methoden, uitgevoerd met de Metrohm-apparatuur van Applikon, zijn vergeleken met de resultaten aan identieke monsters, uitgevoerd met corresponderende methoden die eerder werden gebruikt, uitgevoerd op Schott-apparatuur.

Uit de vergelijking van beide meetreeksen, die zijn bijeengebracht in tabel 7, blijkt dat in alle gevallen de verschillen tussen corresponderende waarden kleiner zijn dan de desbetreffende waarde van  $2s\sqrt{2}$  voor de precisies.



Tabel 7. Vergelijking van resultaten voor de bepaling van het zuur- of baseverbruik (Z/B-verbruik) en de pH, verkregen met beide methoden aan identieke monsters

LIMS-nummer van de monsters	Nieuwe methode (Metrohm)		Vorige methode (Schott)	
	Z/B verbruik ( $\mu\text{mol/l}$ )	pH	Z/B-verbruik ( $\mu\text{mol/l}$ )	pH
118330	9,4	5,10	9,7	5,1
118331	-170,0	6,88	-164,5	7,0
118332	-32,6	6,30	-28,4	6,3
118333	0,3	5,58	0,1	5,6
118334	17,3	4,87	16,2	4,9
118335	-23,5	6,20	-21,1	6,3
118336	0,6	5,53	4,3	5,4
118337	17,3	4,87	17,6	4,9
118338	10,7	4,98	11,8	5,0
118339	9,0	5,07	10,4	5,1
118340	5,0	5,31	7,5	5,2
118341	13,1	4,96	11,7	5,0
118342	7,7	5,14	7,3	5,2
118343	19,0	4,80	19,9	4,8

### 3.2 (Bi)carbonaatgehalte

Uitgaande van een stock-oplossing  $\text{NaHCO}_3$  is een serie standaarden gemaakt van uiteenlopende concentratie van 0,5 t/m 60 mmol/l. In elke standaard is tien keer het gehalte aan carbonaat en waterstofcarbonaat bepaald (tabel 8 en 9). Er wordt verwacht dat de som van gemeten gehalten aan carbonaat en waterstofcarbonaat gelijk is aan initiële waterstofcarbonaatconcentratie in de oplossingen.

Tabel 8. Gemiddelde (Gem.) standaarddeviatie(s) en relatieve standaarddeviatie (RSD) van 10 metingen van de waterstofcarbonaatconcentratie in standaarden

	<b>Blanco</b> (mmol/l)	<b>0.5</b> (mmol/l)	<b>5</b> (mmol/l)	<b>25</b> (mmol/l)	<b>60</b> (mmol/l)
<b>Gem.</b>	0,06	0,99	5,21	24,63	59,31
<b>s (mmol/l)</b>	0,006	0,09	0,33	1,09	2,38
<b>RSD (%)</b>	10	8,80	6,41	4,44	4,00

De aantoonbaarheidsgrens, als  $3 \cdot S_{\text{blanco}}$  zou daarmee 0,018 mmol/l (waterstofcarbonaat) worden.

De bovengrens van het meetbereik is gesteld op 60 mmol/l, vanwege het feit dat de analysetijd langer wordt dan 10 minuten als de concentratie van waterstofcarbonaat hoger is dan 60 mmol/l.

Voor de resultaten met betrekking tot carbonaat, volgt uit de resultaten van de herhaalde bepalingen aan de waterstofcarbonaatoplossingen, dat er eerst boven de 25 mmol/l waterstofcarbonaat sprake is van significante carbonaatvorming, in het desbetreffende carbonaat-evenwicht. Zie tabel 9.

Tabel 9. Gem. s en RSD van 10 metingen van de carbonaatconcentratie in standaarden

	<b>Blanco</b>	<b>0.5 mmol/l</b>	<b>5 mmol/l</b>	<b>25 mmol/l</b>	<b>60 mmol/l</b>
<b>Gem.</b>	0	0	0	0,53	1,42
<b>S (mmol.l)</b>	0	0	0	0,09	0,22
<b>RSD (%)</b>	---	---	---	16,98	15,50

Om een maat voor de reproduceerbaarheid van het gehalte aan bicarbonaat te kunnen bepalen is de  $\text{NaHCO}_3$  standaardoplossing (25 mmol/l) ook door een tweede analist gemeten. De resultaten staan in tabel 10.

Tabel 10. Bepaling van herhaalbaarheid van resultaten van standaard 25 mmol/l waterstofcarbonaat

	<b>Gem.</b> <b>(mmol/l)</b>	<b>s</b> <b>(mmol/l)</b>	<b>RSD</b> <b>(%)</b>	<b>n</b>
<b>25 mmol/l</b>	24,98	0,26	1,04	10

Voor een goede weergave van de reproduceerbaarheid worden de de s-waarden uit tabel 8 en 10, als  $s_1$  en  $s_2$  verwerkt via  $s = \sqrt{s_1^2 + s_2^2}$ , waarmee de reproduceerbaarheid voor de waterstofcarbonaatbepaling: 1.1 mmol/l wordt, leidend tot een RSD van beter dan 5% voor de reproduceerbaarheid.

Om herhaalbaarheid in monsters te vergelijken met de herhaalbaarheid zoals verkregen in standaarden, is de bepaling van bicarbonaat (en de pH) uitgevoerd met drie grondwatermonsters. De resultaten staan in tabel 11.

Tabel 11. Meetresultaten van herhaalde bepalingen van bicarbonaatconcentratie in grondwater

<b>Monster 1</b>		<b>Monster 2</b>		<b>Monster 3</b>	
<b>Bicarbonaat</b> <b>(mmol/l)</b>	<b>pH</b>	<b>Bicarbonaat</b> <b>(mmol/l)</b>	<b>pH</b>	<b>Bicarbonaat</b> <b>(mmol/l)</b>	<b>pH</b>
2,69	7,05	2,88	6,74	6,53	7,51
2,70	7,02	2,89	6,75	6,56	7,53
2,70	7,00	2,88	6,76	6,54	7,55
2,74	6,97	2,94	6,65	6,49	7,40
2,72	6,92	2,94	6,67	6,55	7,43
2,72	6,96	2,91	6,67	6,56	7,46
2,65	7,12	2,84	6,83	6,49	7,64
2,67	7,09	2,86	6,88	6,50	7,65
2,66	7,09	2,85	6,90	6,48	7,65

Tabel 12. Gemiddelde (Gem.), standaarddeviatie (s) en relatieve standaarddeviatie (RSD) van bicarbonaatmetingen, en voor de corresponderende pH-waarden (uit tabel 11)

	<b>Monster 1</b>		<b>Monster 2</b>		<b>Monster 3</b>	
	<b>Bicarbonaat</b>	<b>pH</b>	<b>Bicarbonaat</b>	<b>pH</b>	<b>Bicarbonaat</b>	<b>pH</b>
<b>Gem.</b>	2,70 mmol/l	7,02	2,89 mmol/l	6,76	6,52 mmol/l	7,54
<b>S</b>	0,03 mmol/l	0,06	0,03 mmol/l	0,09	0,03 mmol/l	0,09
<b>RSD (%)</b>	1,01	0,91	1,14	1,28	0,46	1,2

Als de waarden voor de RSD van de bicarbonaatbepaling in tabel 12 worden vergeleken met de interpolaties van de corresponderende waarden in de tabel 8, kan worden geconcludeerd dat er geen sprake is van negatieve matrixeffecten in grondwater.

Resultaten van bepalingen van bicarbonaat aan monsters, gemeten met de nieuwe methoden, uitgevoerd met de Metrohm-apparatuur van Applikon, zijn vergeleken met de resultaten aan identieke monsters, uitgevoerd met corresponderende methoden die eerder werden gebruikt, uitgevoerd op Schott-apparatuur. Zie tabel 13.

Tabel 13. Vergelijking van resultaten voor de bepaling van het gehalte aan bicarbonaat, verkregen met beide methoden aan identieke monsters

	<b>Nieuwe methode (Metrohm)</b>	<b>Vorige methode (Schott)</b>
<b>Monster number</b>	<b>Bicarbonaat (mmol/l)</b>	<b>Bicarbonaat (mmol/l)</b>
Monster 1	5,58	5,62
Monster 2	4,69	4,76
Monster 3	4,43	4,52
Monster 4	2,19	2,23
Monster 5	3,31	3,36
Monster 6	3,24	3,28
Monster 7	2,66	2,70
Monster 8	2,50	2,54
Monster 9	3,45	3,52
Monster 10	2,08	2,10

Uit de vergelijking van beide meetreeksen, die zijn bijeengebracht in tabel 13, blijkt dat in alle gevallen de verschillen tussen corresponderende waarden kleiner zijn dan de desbetreffende waarde van  $2s\sqrt{2}$  voor de precisies.

### 3.3 Robuustheid

Een NaCl verzadigde oplossing wordt toegevoegd aan oplossingen met geleidend vermogen lager dan 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Hieronder wordt onderzocht hoeveel NaCl verzadigde oplossing kan aan een 10 ml standaardoplossing toegevoegd worden zonder dat de resultaten voor zuur- of baseverbruik significant afwijken van de werkelijke waarde. De gebruikte standaard is een  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -oplossing (100  $\mu\text{mol}/\text{l H}_3\text{O}^+$ ).

Tabel 14. Vaststellen van robuustheid door de hoeveelheid verzadigde NaCl te variëren in een standaard  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -oplossing van (100  $\mu\text{mol}/\text{l H}_3\text{O}^+$ )

Volume NaCl- oplossing ( $\mu\text{l}$ )	pH	Zuur- of baseverbruik ( $\mu\text{mol}/\text{l}$ )
200	4,08	100,14
300	4,08	101,80
400	4,16	86,58
500	4,16	84,03

De limiet blijkt te liggen tussen 300 en 400  $\mu\text{l}$  verzadigde NaCl - oplossing. Minder dan 300  $\mu\text{l}$  van de oplossing heeft geen significante invloed op de bepaling.

Ook is onderzocht hoe ‘spoelgevoelig’ het systeem is. Zuur- of baseverbruik van  $\text{H}_2\text{SO}_4$  standaard (100  $\mu\text{mol}/\text{l H}_3\text{O}^+$ ) is bepaald na pH meting van controlebuffer (zie chemicaliën) zonder het systeem te spoelen. De resultaten zijn bijeengebracht in tabel 15.

*Tabel 15 Robuustheid vaststellen door bepalingen van zuur- of baseverbruik uit te voeren zonder spoelwater, voor een standaard  $H_2SO_4$ -oplossing van ( $100 \mu\text{mol/l } H_3O^+$ )*

	pH	Zuur-of baseverbruik ( $\mu\text{mol/l}$ )
<b>Controlebuffer</b>	6,87	
<b>Controlestandaard 100 <math>\mu\text{mol/l}</math></b>	6,54	-209,62
<b>Controlebuffer</b>	6,86	
<b>Controlestandaard 100 <math>\mu\text{mol/l}</math></b>	6,61	-268,58
<b>Controlebuffer</b>	6,86	
<b>Controlestandaard 100 <math>\mu\text{mol/l}</math></b>	6,52	-214,21
<b>Controlebuffer</b>	6,85	
<b>Controlestandaard 100 <math>\mu\text{mol/l}</math></b>	6,52	-209,52
<b>Controlebuffer</b>	6,85	
<b>Controlestandaard 100 <math>\mu\text{mol/l}</math></b>	6,59	-241,19

De data in tabel 15 laten duidelijk zien dat de bepaling zonder spoelwater onjuiste resultaten oplevert.

### 3.4 Berekeningen

De berekeningen van het (on)gecorrigeerde zuur- of baseverbruik, en van de gehalten carbonaat, waterstofcarbonaat en hydroxide, worden door de desbetreffende computerprogramma's uitgerekend volgens de onderstaande formats.

#### Het ongecorrigeerde zuur- of baseverbruik

$$C_m = (Q - V) * 100$$

waarin:

$C_m$  = zuur- of baseverbruik van het analysemonster in  $\mu\text{mol/l}$

$Q$  = hoeveelheid teruggetitreerde  $\text{OH}^-$ -ionen in  $\mu\text{mol}$  voor 10 ml analysemonster.

$V$  = hoeveelheid toegevoegde  $\text{H}_3\text{O}^+$ -ionen in  $\mu\text{mol}$  voor 10 ml analysemonster.

Indien  $C_m$  negatief is, is er sprake van zuurverbruik.

Indien  $C_m$  positief is, is er sprake van baseverbruik.

#### Het zuur- of baseverbruik van blanco's

$$C_{bl} = (Q_{bl} - V_{bl}) * 100$$

waarin:

$C_{bl}$  = zuur- of baseverbruik van de blanco in  $\mu\text{mol/l}$ .

$Q_{bl}$  = hoeveelheid teruggetitreerde  $\text{OH}^-$ -ionen in  $\mu\text{mol}$  voor 10 ml blanco.

$V_{bl}$  = hoeveelheid toegevoegde  $\text{H}_3\text{O}^+$ -ionen in  $\mu\text{mol}$  voor 10 ml blanco.

Indien  $C_b$  negatief is is er sprake van zuurverbruik.

Indien  $C_b$  positief is is er sprake van baseverbruik.

#### Het zuur- of baseverbruik van monsters en standaarden gecorrigeerd voor de blanco.

Het zuur- of baseverbruik van de monsters en standaard wordt door de computer gecorrigeerd voor het zuur- of baseverbruik van de blanco (dan wel het gemiddelde als de blanco in meervoud wordt geanalyseerd).

C <sub>gecorrigeerd</sub>	=	(C <sub>m</sub> -C <sub>bl</sub> )
C <sub>m</sub>	=	zuur- of baseverbruik van het analysemonster in µmol/l
C <sub>bl</sub>	=	zuur- of baseverbruik van de blanco in µmol/l
C <sub>gecorrigeerd</sub>	=	het gecorrigeerde zuur- of baseverbruik van het analysemonster in µmol/l afgerond op 1 decimaal.

### Berekening gehalten carbonaat, waterstofcarbonaat en hydroxide

De computer berekent het carbonaat, waterstofcarbonaat en hydroxidegehalte als volgt:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{1}{2} [p + q + K_2 - \sqrt{(p + q + K_2)^2 - 4pq}]$$

$$[HCO_3^-] = q - [CO_3^{2-}]$$

$$[OH^-] = p - [CO_3^{2-}]$$

Waarin:

$$[CO_3^{2-}] = \text{carbonaatconcentratie van een monster, in mmol/l.}$$

$$[HCO_3^-] = \text{waterstofcarbonaatconcentratie van een monster, in mmol/l.}$$

$$[OH^-] = \text{hydroxideconcentratie van een monster, in mmol/l.}$$

$$K_2 = \text{evenwichtconstante; } K_2 = 4,68 \cdot 10^{-8} \text{ mmol/l}$$

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}] \cdot [H_2O_3^+]}{[HCO_3^-]}$$

$$p = \text{het zuurverbruik tot pH 8,3}$$

$$q = \text{het zuurverbruik van pH 8,3 tot 4,5}$$



## 4. Discussie

Het doel van het onderzoek was het testen, aanpassen en valideren van de potentiometrische bepaling van het zuur- of baseverbruik van regenwater en gehalte aan carbonaat en waterstofcarbonaat in grondwater met behulp van een nieuwe titrator (Metrohm) van Applikon.

Eindpunten van de titraties zijn geoptimaliseerd door variëren van het increment (het titratievolumen per tijdseenheid) en de roersnelheid, ermee rekening houdend dat de totale titratietijd die binnen de gestelde grens van maximum 10 minuten zou blijven. Voor zuur- of baseverbruik zijn eindpunten pH 3,99 en 5,63 en voor carbonaat/waterstofcarbonaat varieert het van eindpunt in de settings van pH 4,48 tot 4,41.

Bij het optimaliseren van het spoelsysteem is er een kans op overspraak geconstateerd. Dit komt doordat in het systeem veel buisjes (pH-elektrode, staafrorerder, spoelslangen, etc) aanwezig zijn waaraan veel waterdruppels adsorberen. Die druppeltjes komen terecht in het navolgend monster met als gevolg dat het monster niet alleen verdund maar ook gecontamineerd wordt. Om het effect van dit probleem te onderzoeken is bepaald welk monster de grootste invloed heeft op welk ander monster. Het blijkt dat buffer pH 6,88 de grootste invloed heeft. Het probleem is opgelost door titratietijd en roersnelheid te verlagen, spoeltijd te verhogen en een leeg monstervaatje aan het systeem toe te voegen waarin het systeem vrij kan raken van eventueel aanhangend water aan het elektrode/roersysteem.

Tijdens het vaststellen van de robuustheid werd het duidelijk dat bepalingen zonder spoelen verkeerde waarden geven door hierboven genoemde overspraak.

In de formule voor de berekening van  $[\text{CO}_3^{2-}]$  staat evenwichtsconstante  $K_2$ . Deze thermodynamische constante hangt af van temperatuur en ionsterkte van het monster. De waarde ervan varieert bij gangbare variatie in ionsterkte en laboratoriumtemperaturen, van  $2^{-8}$  tot  $8^{-8}$  mmol/l. De  $[\text{CO}_3^{2-}]$  is berekend met twee extreme waarden van  $K_2$  en er werd geen significant verschil gevonden in het resultaat.

In beide bepalingen wordt met vaste titratie-eindpunten gewerkt. Voor de bepaling van de alkaliniteit is het equivalentiepunt ook een functie van temperatuur, ionensterkte en totale concentratie van CO<sub>2</sub>. De maximale afwijking komt als de temperatuur lager is dan 20 °C en de ionensterkte is lager dan 5 mmol/l en bedraagt 7%.

## 5. Conclusies

De nieuwe methoden voor de bepaling van het zuur- of baseverbruik, en voor de alkaliniteit zijn sneller dan de huidige methoden. De aantoonbaarheidsgrenzen, 5  $\mu\text{mol/l}$  voor hydroxide- dan wel hydronium-ionen en 0,2  $\mu\text{mol/l}$  voor zowel carbonaat als waterstofcarbonaat, komen overeen met die van de huidige methoden.

De reproduceerbaarheden, beter dan 4% bij 100  $\mu\text{mol/l}$   $\text{H}_3\text{O}^+$  voor het zuur- of baseverbruik, en beter dan 5% bij een waterstofcarbonaatconcentratie van 25 mmol/l, voor de alkaliniteit, komen goed overeen met die van de huidige methoden.

Een nadeel van de vorige methoden was het feit dat de calibratie en het spoelen van het systeem handmatig moeten gebeuren. Met de nieuwe methoden zijn zowel calibratie als spoelen geautomatiseerd.

De analysetijd van de nieuwe methoden is altijd kleiner dan 10 minuten. De precisies van de methoden bij toepassing in matrix-monsters vallen binnen de precisie die geldt voor de bepalingen bij gebruik van standaarden met vergelijkbare concentratie.

Bij de nieuwe methoden wordt voor de precisie van pH-bepaling 0,09 pH-eenheid aangehouden voor het hele meetbereik. Vanaf pH-waarden  $>$  ca. 5,4 is de precisie echter beter dan 0,05 pH-eenheden, evenals in de vorige methoden.

## Literatuur

- 1 NEN 6587 . Regenwater Bepaling van het zuur- of baseverbruik.
- 2 NEN 6532. Een methode voor de berekening van het gehalte aan waterstofcarbonaat, koolstofdioxide en carbonaat uit gehalte aan totaal koolstofdioxide en de pH.
- 3 Peter Atkins en Loretta Jones: Chemical Principles. The quest for insight. Bedford, Freeman & Worth, Publ. Group (1999)
- 4 H.J. van de Wiel, M. A F P van Rooij en H. Janssens . Prestatiekenmerken voor meetmethoden. RIVM Rapport nr. 219101004. Bilthoven, 1994.
- 5 SOP LAC/M059/06. Titrimetrische bepaling van het zuur- of baseverbruik en de bepaling van de pH van regenwater.
- 6 SOP LAC/M045/05. Titrimetrische bepaling van het gehalte aan waterstofcarbonaat, carbonaat en hydroxide in drink- en grondwater.

## **Bijlage 1      Verzendlijst**

- 1      Directie Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
- 2      Depot Nederlandse Publikaties en Nederlandse Bibliografie
- 3      Dr. ir. G. de Mik
- 4      Ir. W. van Duivenbooden
- 5      Dr. ir. J.J.B. Bronswijk
- 6      Ir. B. Fraters
- 7      D. Wever
- 8      Drs. J.H. Canton
- 9      Dr. A. van der Meulen
- 10     Dr. ir. W.J.G.M. Peijnenburg
- 11     Dr. P. van Zoonen
- 12     Ir. A.H.M. Bresser
- 13     Ir. J.J.G. Kliest
- 14     Dr. M.G. Mennen
- 15     ir. J.F.M. Versteegh
- 16     Ir. H.J. van de Wiel
- 17     Dr. R. Ritsema
- 18     Dr. J.L.M. de Boer
- 19     Ing. P. Wolfs
- 20     Ing. L. Fokkert
- 21     M.E. Boshuis-Hilverdink
- 22     G.W. Nagtegaal
- 23     M. de Langen
- 24-25 Auteurs
- 26     SBC/Communicatie
- 27     Bibliotheek RIVM
- 27     Bureau Rapportenregistratie
- 29-39 Bureau Rapportenbeheer
- 40-50 Reserve-exemplaren