

Rapportnummer 718808001

Onderzoek naar en het operationeel maken van
een ionchromatografische methode voor de
gehaltebepaling van chloraat en chloriet
in drinkwater

C.M. Bom

december 1990

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van het
Directoraat-Generaal Milieubeheer: Directie Drinkwater, Water en Bodem,
Hoofdafdeling Drinkwater, in het kader van project 718808

VERZENDLIJST

- 1 - 3 Directoraat-Generaal Milieubeheer,
 Directie Drinkwater, Water, Bodem
- 4 Directeur-Generaal Milieubeheer
- 5 plv. Directeur-Generaal Milieubeheer
- 6 Directeur-Generaal van de
 Volksgezondheid
- 7 Dr T. Trouwborst
- 8 Dr B.J.A.M. Haring
- 9 - 11 KIWA, Hoofdafdeling Speurwerk, Nieuwegein
 t.a.v. Ir F.L. Schulting, H.G. Nowee en H. van der Jagt
- 12 - 13 N.V. Regionaal Energiebedrijf Dordrecht
 t.a.v. Ir E.A. van Naerssen en B. Baardolf
- 14 - 15 N.V. Waterleidingbedrijf Midden-Nederland
 t.a.v. Drs J. van der Laan en H.F.M. Gruter
- 16 - 18 Drinkwaterleiding Rotterdam
 t.a.v. Drs J. Evendijk, Drs B.G. van der Heijden en K. de Wee
- 19 - 20 Waterleiding Maatschappij Overijssel N.V.
 t.a.v. Ir P. Hiemstra en H. van der Zouwen
- 21 - 22 N.V. Waterwinningbedrijf Brabantse Biesbosch
 t.a.v. Drs L.W.C.A. van Breemen en J.S. Dits

- 23 - 24 N.V. Waterleiding Friesland
t.a.v. Mw Drs M.J.C. van Raalte-Drewes en Hr van der Kooi
- 25 - 26 Gemeentelijk Waterbedrijf Groningen
t.a.v. Ir A.I.A. Soppe en H. de Kleine
- 27 Provinciaal Waterleidingbedrijf van Noord-Holland
t.a.v. Drs L.J. Schultink
- 28 Laboratorium N.V. Watermaatschappij Zuid-West Nederland
t.a.v. J. Peters
- 29 Zuidgelderse Nutsbedrijven N.V. Nijmegen
t.a.v. Ir J. Mol
- 30 N.V. ENWA Roosendaal
t.a.v. Ir H.J. Levelink
- 31 Gemeentewaterleidingen Amsterdam
t.a.v. Ir J.G.M.M. Smeenk
- 32 Duinwaterleiding van 's-Gravenhage
t.a.v. Ir J. van Puffelen
- 33 N.V. Watermaatschappij Zuid-Holland Oost
t.a.v. Ir R.E.N.J. Hamers
- 34 N.V. Watertransportmaatschappij Rijn-Kennemerland
t.a.v. Mw J.M. Huitema
- 35 N.V. Energie- en Watervoorziening Rijnland
t.a.v. Drs A. de Ruijter
- 36 Westlandsche Drinkwaterleiding Maatschappij N.V.
t.a.v. T. Visser

55 - 56 Auteur

57 - 58 Bibliotheek RIVM

59 - 60 Bureau projecten- en rapportenregistratie

61 - 71 Reserve-exemplaren

- 37 N.V. Nutsbedrijf IJsselmij Enschede
t.a.v. J.H. Heijnen
- 38 Depot Nederlands publikaties en Nederlandse bibliografie
- 39 Directie RIVM
- 40 Ir N.D. van Egmond
- 41 Ir H.J.W.J. van de Wiel
- 42 Dr H.F.R. Reijnders
- 43 J. Neele
- 44 J.J. van Staden
- 45 Dr Ir R.F.M.J. Cleven
- 46 Dr H.A.M. de Kruijf
- 47 Drs A. Minderhoud
- 48 Mw Dr Ir A.M. van Dijk-Looyaard
- 49 Ir J. Hrubec
- 50 Mw Ir J.F.M. Versteegh
- 51 Dr Ir A.H. Havelaar
- 52 Drs G.J. Medema
- 53 Mw Drs A.G.A.C. Knaap
- 54 Dr F.J.J. Brinkmann

INHOUDSOPGAVE	blz.
Verzendlijst	i
Inhoudsopgave	v
Abstract	viii
Samenvatting	ix
1 INLEIDING	1
2. MATERIAAL en METHODEN	3
(gemeenschappelijk voor onderzochte methoden)	
2.1 <u>Materiaal</u>	3
2.1.1 Reagentia	3
2.1.2 Gedemineraliseerd water	3
2.1.3 Apparatuur	4
2.2 <u>Methoden</u>	4
2.2.1 Principe (An-)ionchromatografie	4
2.2.2 Bepaling van de scheiding	5
2.2.3 Bepaling van de onderste analysegrens	5
2.2.4 Toegepaste statistische methoden	6
3. METHODEN A, B en C	7
3.1 <u>Materiaal</u>	7
3.1.1 Reagentia	7
3.1.2 Apparatuur	7
3.2 <u>Methoden</u>	7
3.2.1 Methode A, methode volgens Baumgartner	7
- monstervoorbehandeling	7
- bepaling	8
3.2.2 Methode B, methode A volgens Baumgartner nagewerkt	9
- monstervoorbehandeling	9
- bepaling	9
3.2.3 Methode C, methode A volgens Baumgartner na modificatie	10

3.3	<u>Resultaten</u>	11
3.3.1	Chloraatbepaling met methoden B en C	11
	- invloed van cadmium-kolom op piekhoogte en o.a.g.	11
	- invloed kolommateriaal op nitraatgehalte na reductie	11
	- invloed van nitraatgehalte op scheiding	11
	- invloed eluens-samenstelling /-loopsnelheid op scheiding	12
	- invloed scheiding tussen nitraat en chloraat op o.a.g.	12
3.3.2	Chlorietbepaling met methoden B en C	13
	- invloed chloride-gehalte op scheiding	13
	- invloed eluens-samenstelling /-loopsnelheid op scheiding	13
	- invloed scheiding tussen chloride en chloriet op o.a.g.	13
3.4	<u>Discussie</u>	14
3.4.1	Chloraatbepaling met methoden A, B en C	14
3.4.2	Chlorietbepaling met methoden A, B en C	15
4.	METHODE D, met AS-9 en IC-4500i	16
4.1	<u>Materiaal</u>	16
4.1.1	Reagens en gassen	16
4.1.2	Apparatuur	16
4.2	<u>Methoden</u>	17
4.2.1	Methode D	17
4.2.2	Kalibratie	17
4.2.3	Het opstellen van het herhaalbaarheidsprofiel	18
4.3	<u>Resultaten</u>	19
4.3.1	Chloraatbepaling met methode D	19
	- invloed chloraatconcentratie op de retentietijd	19
	- invloed chloriet/anionen in drinkwater op retentietijd	19
	- invloed gebruiksduur AS-9 kolom op retentietijd	19
	- invloed chloriet/anionen in drinkwater op de piekhoogte	20
	- invloed van chloor op de piekhoogte	20
	- karakteristieken van de chloraatbepaling	21

4.3.2 Chlorietbepaling	21
- invloed chloriet-concentratie op de retentietijd	21
- invloed chloraat/anionen in drinkwater op retentietijd	22
- invloed gebruiksduur AS-9 kolom op retentietijd	22
- invloed chloraat/anionen in drinkwater op de piekhoogte	22
- invloed van chloor op de piekhoogte	23
- karakteristieken van de chlorietbepaling	23
4.3.3 Metingen van chloraat en chloriet in praktijkmonsters	24
4.4 <u>Discussie</u>	25
4.4.1 Chloraat- en chloriet-bepaling met methode D	25
4.4.2 Storing van methode D door chloor	27
5. CONCLUSIES, methoden B, C en D	29
Algemeen	29
Chloraatbepaling met methoden B en C	29
Chlorietbepaling met methoden B en C	29
Chloraatbepaling met methode D	30
Chlorietbepaling met methode D	30
Beperkingen van methode D	31
6. LITERATUUR	32
7. TABELLEN	35
8. FIGUREN	41
9. BIJLAGEN	45

ABSTRACT

Ion-chromatographic (IC) methods were investigated to determine chlorate and chlorite in drinkingwater with a lower detection limit (LDL) of 0.01 mg/L. The IC method with the Dionex AS-3 column separated insufficiently 0.050 mg/L ClO_3^- (0.100 mg/L ClO_2^-) from 0.33 mg/L NO_3^- (0.100 mg/L Cl^-) to achieve the LDL, even after modification.

The Dionex Ionpac AS-9 column separated 0.050 mg/L ClO_3^- (0.100 mg/L ClO_2^-) and 50.0 mg/L NO_3^- (150 mg/L Cl^-) sufficiently to determine a LDL of 0.007 mg/L ClO_3^- and 0.004 mg/L ClO_2^- .

Chlorine (0.50 mg/L) and anions normally present in drinkingwater did not interfere.

Chlorite in drinkingwater must be determined as soon as possible after sampling. A method different from IC has to be developed for the confirmation of the identity and the concentrations of chlorate and chlorite measured.

Concentrations of 0.0070 - 0.041 mg/L ClO_3^- and 0.0021 - 0.064 mg/L ClO_2^- were measured in 17 samples of drinkingwater, and 1.10 g/L ClO_3^- was found in the sodiumhypochlorite solution used for the chlorine interference study.

SAMENVATTING

Het doel van het onderzoek was het modificeren en operationeel maken van een analysemethode waarmee in drinkwater het gehalte van chloraat (ClO_3^-) en chloriet (ClO_2^-) tussen 0,01 mg/L en 0,10 mg/L nauwkeurig gemeten kan worden. Als criterium dienen op basis van 6s de onderste analysegrenzen (o.a.g.) van de methode $\leq 0,01$ mg/L te zijn.

Een ionchromatografische bepalingmethode (IC-methode) waarbij geleidbaarheidsdetectie is toegepast werd aan de hand van een notitie van Baumgartner (Bijlage I) nagewerkt. Daarbij werd de scheidingskolom uit de notitie (Dionex AS-3) gebruikt. De overige IC-componenten echter waren van een afwijkend type. De scheiding die tussen chloraat en chloriet werd bereikt bleek onvoldoende om het chloraat met een voldoende lage o.a.g. te meten. Daarbij was bovendien een voorbehandeling noodzakelijk waarmee met een cadmiumkolom het nitraat gereduceerd werd. Een modificatie verlaagde de o.a.g. van chloraat en chloriet onvoldoende om aan het gestelde criterium te voldoen.

Hieraan kon wel worden voldaan door naast IC-apparatuur met betere specificaties een scheidingskolom (Dionex Ionpac AS-9) met een groter scheidend vermogen toe te passen die voor de scheiding van (oxy-)-haliden is ontwikkeld. Hierdoor kon de monstervoorbehandeling achterwege blijven die de herhaalbaarheid en de o.a.g. verhoogden. De identiteit van chloraat en chloriet in praktijkmonsters werd vastgesteld door vergelijking van de retentietijden met die van chloraat en chloriet in standaard-oplossingen.

Hypochloriet overeenkomend met een concentratie van 0,50 mg/L Cl_2 en anionen die normaal in drinkwater voorkomen (tabel 1, kolom b) bleken de bepaling niet te storen. Chloraat dat na het toevoegen van hypochloriet werd gemeten is waarschijnlijk afkomstig van hypochloriet waarin chloraat tijdens het bereiden en/of bewaren tot een concentratie van 1,10 g/L ClO_3^- is ontstaan. Gebleken is dat de bepaling van chloriet in drinkwater zo spoedig mogelijk na de monstername uitgevoerd moet worden.

Met de methode werden in 17 monsters drinkwater chloraat-concentraties van 0,0070 mg/L ClO_3^- tot 0,041 mg/L ClO_3^- en chloriet-concentraties van 0,0021 mg/L ClO_2^- tot 0,064 mg/L ClO_2^- gemeten.

In praktijkmonsters en in oplossingen met hypochloriet dienen zowel de identiteit als de gemeten concentraties van chloraat en chloriet met een bij voorkeur andere analysemethode dan ionchromatografie bevestigd te worden.

1 INLEIDING

Het doel van het onderzoek is het modificeren en operationaliseren van een analyse-methode waarmee in drinkwater het gehalte van chloraat (ClO_3^-) en chloriet (ClO_2^-) tussen 0,01-0,10 mg/L nauwkeurig gemeten kan worden.

Uit eigen literatuurstudie in 1986 (1) blijkt dat het aantal analyse-methoden dat voor dit doel in aanmerking komt gering was. Een aantal geselecteerde methoden (1) is in het laboratorium onderzocht (2). Uit dit onderzoek blijkt dat de mogelijkheden die in de literatuur zijn aangegeven om de storing van chloordioxyde (ClO_2) en vrij chloor bij de bepaling van chloriet op te heffen niet deugdelijk zijn. Uit de recentere (1988) literatuur (3) blijkt dat chloriet en chloraat slechts bij concentraties hoger dan 0,1 mg/L voldoende nauwkeurig meetbaar zijn. In deze methodenstudie (3) worden ionchromatografische methoden (IC-bepalingsmethoden) niet vermeld.

Mw Dr Ir A.M. van Dijk-Looyard kreeg uit informele contacten een notitie van Baumgartner et al., (**Bijlage I**) over een IC-bepalingsmethode van chloriet en chloraat ter beschikking (**Methode A**). Hoewel volgens deze notitie "de detectielimieten van chloraat en chloriet bij 0,02 mg/L liggen" (Bijlage I, blz. 2) en de invloed van andere chloorverbindingen op de bepaling niet zijn beschreven, werd de methode nagewerkt. De methode van Baumgartner werd initieel zonder modificaties met IC-apparatuur van het laboratorium nagewerkt (**Methode B**). Vervolgens werd getracht door modificatie de prestaties van de methode te laten voldoen aan de verderop gegeven criteria (**Methode C**). Tenslotte werd een IC-methode operationeel gemaakt met een scheidingskolom die eind 1988 commercieel beschikbaar is gekomen en die speciaal voor de scheiding van (oxy-)haliden is ontwikkeld. Hierbij is bovendien IC-apparatuur met betere specificaties gebruikt (**Methode D**).

Eén van de criteria van de bepalingmethode is de onderste analysegrens (o.a.g.). Op basis van 6s dient de o.a.g. van chloraat en chloriet maximaal 0,01 mg/L ClO_3^- en 0,01 mg/L ClO_2^- te bedragen. De retentietijd (t_R) van chloraat en van chloriet mag binnen het bereik van 0,01 tot 0,10 mg/L niet afhankelijk zijn van de concentratie.

De retentietijden en piekhoogten mogen evenmin significant beïnvloed worden door andere anionen die normaal in drinkwater voorkomen. De concentraties van de anionen Br^- , NO_3^- , en F^- , Cl^- die de bepaling van respectievelijk chloraat en chloriet niet mogen storen zijn de maximale concentraties zoals vermeld in (de richtlijn van) het Waterleidingbesluit. De gebruikte standaard-oplossingen met 1,00 mg/L Br^- , 50,0 mg/L NO_3^- , 1,10 mg/L F^- , 150 mg/L Cl^- , 1,00 mg/L NO_2^- , 1,00 mg/L PO_4^{3-} , 1,00 mg/L SO_4^{2-} , 1,00 mg/L J^- voldoen aan dit criterium.

Bij de methode is de scheiding (resolutie, R) tussen chloraat en nitraat een factor die de meting van chloraat beïnvloedt. Bij de hiervoor vermelde concentraties van anionen is de scheiding tussen chloraat en nitraat het geringst, zodat deze als criterium werd gebruikt. De bereikbare scheiding ($R \geq 1,5$ bij volledige scheiding) wordt in belangrijke mate door de scheidingskolom bepaald. Medebepalend voor de bereikbare scheiding zijn: de snelheid (v_e) waarmee het eluens door de scheidingskolom stroomt, de eluens-concentratie (c_e) en -samenstelling (s_e) en, boven een bepaald niveau, de concentraties ($c\text{NO}_3^-$, $c\text{ClO}_3^-$) van de te scheiden componenten. Uit figuur 3 van de notitie van Baumgartner (Bijlage I) kan voor $v_e = 1,85$ mL/min, bij s_e en $c_e = 1,8$ mmol/L NaHCO_3 ; 2,4 mmol/L Na_2CO_3 de scheiding R als criterium bij benadering vastgesteld worden. Wanneer de meetoplossing 0,04 mg/L NO_3^- en 0,025 mg/L ClO_3^- bevat dan zou de scheiding die met de AS-3 kolom wordt bereikt: $0,8 \pm 0,1$ bedragen. De meetoplossing is ontstaan door het nitraat in de standaardoplossing met 40 mg/L NO_3^- en 0,025 mg/L ClO_3^- met een cadmiumkolom te reduceren. Zonder deze monstervoorbehandeling wordt bij de constant gehouden overige factoren tussen de pieken van 40 mg/L NO_3^- en 0,025 mg/L ClO_3^- met de AS-3 kolom geen scheiding bereikt (Bijlage I, figuur 3, blz. 3).

De invloed van vrij chloor op de piekhoogte-metingen van chloraat en van chloriet in standaardoplossingen en drinkwatermonsters behoort niet significant te zijn.

De methode is van belang voor de evaluatie van de toepassingsmogelijkheden van chloordioxyde als desinfectiemiddel bij de bereiding van drinkwater. Hierbij is het noodzakelijk de minimale concentraties van chloordioxyde, chloraat en chloriet te bepalen die voor desinfectie-doeleinden nodig zijn.

2 MATERIAAL en METHODEN

(gemeenschappelijk voor de onderzochte methoden)

2.1 Materiaal

2.1.1 Reagentia

Zwavelzuur, H_2SO_4 ; $D=1,84$ pro analyse (**p.a.**), Merck art. nr. 731.

Natriumhydrocarbonaat, $NaHCO_3$; minimaal 99,5%, p.a., Merck art. nr. 6329

Natriumcarbonaat, Na_2CO_3 ; minimaal 99,5%, p.a., Merck art. nr. 6392

Natriumfluoride, NaF ; suprapur, Merck art. nr. 6450

Natriumchloride, $NaCl$; minimaal 99,5%, suprapur, Merck art. nr. 6406

Natriumbromide, $NaBr$; minimaal 99,8%, Baker art. nr. 0271

Natriumnitriet, $NaNO_2$; minimaal 99%, p.a. Merck art. nr. 6549

Natriumnitraat, $NaNO_3$; minimaal 99%, p.a., Merck art. nr. 6537

Natriumsulfaat, $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$; minimaal 99%, p.a., Merck art. nr. 6648

Kaliumdihydrofosfaat, KH_2PO_4 ; minimaal 99%, p.a., Merck art. nr. 4873

Kaliumjodide, KJ ; minimaal 99,5%, p.a., Merck art. nr. 5043

Kaliumchloride, KCl ; minimaal 99,5%, p.a., Merck art. nr. 4936

Natriumchloraat, $NaClO_3$; minimaal 99%, p.a., Merck art. nr. 6423

Natriumchloriet, $NaClO_2$; technisch zuiver, BDH nr. 26176.

Dit was het meest zuivere produkt dat commercieel verkrijgbaar was. Het chlorietgehalte werd jodometrisch bepaald (2). Het gemeten natriumchlorietgehalte bedroeg: $79,50 \pm 0,22$ % (m/m), (n=5).

2.1.2 Gedemineraliseerd water

Het eluens en het regenerant en de standaardoplossingen werden bereid met gedemineraliseerd water dat vervaardigd is met de demiewater-installatie: Millipore, type: Milli-Q. De geleidbaarheid van het gedemineraliseerde water (tijdens de bereiding in de installatie gemeten) bedroeg: $0,06 \pm 0,01$ $\mu S/cm$. Chloriet en chloraat waren hierin met methode D niet aantoonbaar.

2.1.3 Apparatuur

Recorder, Kipp BD-8.

Anionmicromembraansuppressor, Dionex type: AMMS.

Injectiespuit, kunststof materiaal, 15 mL.

Maatkolven, 1 L en 100 mL, Witeg, glas en kunststof (Nalgeen).

Plunjerpipetten met verwisselbare punt, Gilson pipetman P5000, P200, P100.

Analytische balans, Mettler H 10 tw.

Schuifmaat waarmee tot 0,1 mm nauwkeurig kan worden gemeten.

2.2 Methoden

2.2.1 Principe (An-)ionchromatografie

Een ionchromatografisch systeem bestaat uit een hogedruk-pomp, een separator-(scheidings-)kolom, een suppressor-(kolom) en een detectiesysteem.

Een loopvloeistof (ook eluens genoemd) wordt met behulp van de pomp met constante snelheid door het ionchromatografisch systeem geleid.

Het eluens bestaat bij dit onderzoek uit een waterstofcarbonaat/carbonaat-buffer.

Met het injectiesysteem wordt een kleine hoeveelheid (20-100 μL) van het monster in de eluens-stroom gebracht.

Het monster en het eluens stromen vervolgens door de scheidingskolom met anionenwisselaar. De anionenwisselaar met een lage capaciteit heeft voor elk van de verschillende ionen in het monster een verschillende affiniteit. Hierdoor wordt in de scheidingskolom de snelheid van de verschillende (an-)ionen ten opzichte van de snelheid van het eluens in meer of mindere mate vertraagd, zodat scheiding tussen de verschillende (an-)ionen optreedt.

Het eluens met de gescheiden anionen stromen in een suppressorkolom om in het geval van anionchromatografie kationen in het monster en het eluens tegen hydronium uit te wisselen.

De waterstofcarbonaat- en carbonaat-ionen uit het eluens en het monster worden daarbij omgezet in koolzuur terwijl de overige anionen veelal sterkere zuren vormen.

Het ontstane vloeistofmengsel, doorloopt vervolgens één of meerdere detectoren. In de detector die bij dit onderzoek werd toegepast werd de geleidbaarheid van het vloeistofmengsel gemeten. Het detectorsignaal kan als functie van de tijd met een recorder geregistreerd worden en levert het chromatogram.

De plaats van de piek in het chromatogram levert de kwalitatieve informatie. De tijd die is verlopen tussen het geregistreerde tijdstip van de injectie en het tijdstip waarop een maximale piekhoogte is bereikt wordt de retentietijd genoemd.

Wanneer onder bepaalde omstandigheden (zie inleiding) alle verschillende anionen in het monster zijn gescheiden is de retentietijd karakteristiek voor het betreffende ion, waardoor het is gekwalificeerd.

De oppervlakten en de maximaal bereikte hoogten van de pieken leveren de kwantitatieve informatie over de ionen in het geanalyseerde monster.

2.2.2 Bepaling van de scheiding

De scheiding van de pieken van anionen die met de ionchromatografische methoden werden verkregen werd volgens (4) berekend uit:

$$R = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{(W_2 + W_1)}$$

waarin: R de scheiding, t_{R1} de retentietijd van de eerste piek in seconden, t_{R2} de retentietijd van de tweede piek in seconden, W_1 de piekbreedte aan de basis in seconden van de eerste piek, en W_2 de piekbreedte aan de basis in seconden van de tweede piek voorstelt.

2.2.3 Bepaling van de onderste analysegrens (o.a.g.)

Met gedemineraliseerd water werd tussen de retentietijd van chloraat $t_R(\text{ClO}_3^-)$ en chloriet $t_R(\text{ClO}_2^-)$ een aantal malen de hoogte van het blanco signaal gemeten. Van het blanco signaal (h_{b1}) werden de gemiddelde hoogte

($h_{bl\text{gem}}$) en de standaardafwijking ($s_{h,bl}$) berekend.

Van standaardoplossingen met chloraatgehalten van $c(\text{ClO}_3^-)$ en van standaardoplossingen met chlorietgehalten van $c(\text{ClO}_2^-)$ werden bij de retentietijden van chloraat en chloriet de piekhoogten op 0,1 mm nauwkeurig gemeten.

De gemiddelde hoogten van de pieken van de standaardoplossingen $h_{st\text{gem}}(\text{ClO}_3^-)$ en $h_{st\text{gem}}(\text{ClO}_2^-)$ werden berekend. De onderste analysegrens uitgedrukt in mg/L werd voor chloraat en chloriet berekend uit:

$$\text{o.a.g.} = 6 * \frac{s_{h,bl}}{h_{st\text{gem}} - h_{bl\text{gem}}} * c$$

2.2.4 Toegepaste statistische methoden

De significantie van het verschil tussen waarnemingen werd volgens Sachs (5) met t-toetsen en een waarschijnlijkheid van 95% berekend.

3 METHODEN A, B en C

3.1 Materiaal

3.1.1 Reagentia

Cadmium, Cd; korrelgrootte 0,3-1,5 mm, p.a., Merck art. nr. 2001

Zoutzuur, HCl; p.a. 37%, Merck art. nr. 317

Salpeterzuur, HNO₃; suprapur 65%, Merck art. nr. 441

Kopersulfaat, CuSO₄.5H₂O; p.a., minimaal 99,0%, Merck art, nr. 2790

Ammoniumacetaat, CH₃COONH₄; p.a., minimaal 98%, Merck art. nr. 1116

Ammonia, NH₄OH; bevat circa 25% NH₃, BDH prod. nr. 10011

3.1.2 Apparatuur

Ionchromatograaf, Dionex IC-10 (bij methode B en methode C)

Separator-(scheidings-)-kolom, Dionex Ionpac HPIC AS-3

Guardkolom, Dionex Ionpac HPIC AG-3

On-guard-H-kolommen, Dionex

Slangenpomp, Technicon 134 D

Tygon-slang, Technicon nr. 116-0549-11 en nr. 116-0549-16

3.2 Methoden

3.2.1 Methode A, volgens Baumgartner, (Bijlage I).

Monstervoorbehandeling

Volgens Baumgartner kan geen scheiding tussen 0,025 mg/L ClO₃⁻ en

40 mg/L NO_3^- worden bereikt wanneer het monster zonder voorbehandeling met cadmium met de hierna vermelde IC-methode wordt geanalyseerd.

Echter na voorbehandeling van het monster met cadmium waarbij 40 mg/L NO_3^- tot 0,04 mg/L NO_3^- wordt gereduceerd, zou de scheiding met een AS-3 kolom voldoende zijn om 0,025 mg/L ClO_3^- te kunnen meten. Hiertoe wordt voorafgaand aan de ionchromatografische bepaling per seconde één druppel van de meetoplossing door een cadmiumkolom geleid. De kolom heeft een minimale lengte van 70 mm en een doorsnede van 10 mm. Een voorschrift voor de vervaardiging van deze cadmiumkolom is door Baumgartner in zijn notitie gegeven (Bijlage I).

Bepaling

Baumgartner gebruikt een IC-16 ionchromatograaf van de firma Dionex.

Als separator-(scheidings-kolom) dient een AS-3 kolom van Dionex (Sarasin Basel).

Om de scheidingskolom te beschermen wordt de guard-kolom HPIC AG-3 en de kolom HPIC MT-1 van Dionex toegepast. Bij hoge concentraties van humuszuren wordt voor de scheidingskolom de mobiele-fasekolom HPIC NG-1 geplaatst.

Het eluens bestaat uit een buffer die 0,15 g/L NaHCO_3 en 0,25 g/L Na_2CO_3 (1,8 mmol/L NaHCO_3 en 2,4 mmol/L Na_2CO_3) bevat en met een snelheid van 1,85 mL/min door de scheidingskolom wordt geleid.

Voor het onderdrukken van de achtergrondgeleidbaarheid worden met een "fiberglas"- suppressor-kolom van de firma Sarasin kationen in het eluens uitgewisseld tegen hydronium uit zwavelzuur. Deze suppressor wordt continu met verdund zwavelzuur geregenereerd. Voor de sterkte van het regenerant wordt 3 mL geconcentreerd zwavelzuur per 4 L gedestilleerd water opgegeven. De doorstroomsnelheid van deze oplossing met zwavelzuur wordt niet vermeld.

Bij de bepaling worden geleidbaarheidsdetectie en piekhoogtemeting toegepast.

Na de monstervoorbehandeling wordt minimaal 1,5 mL van het monster in de ionchromatograaf geïntroduceerd. Het werkelijk geïnjecteerde volume monster wordt door het volume van de monsterlus bepaald. Het volume van de monsterlus is niet in de notitie vermeld.

3.2.2 Methode B, methode A volgens Baumgartner nagewerkt

Monstervoorbehandeling

- reductie van nitraat in een cadmiumkolom

De procedure uit bijlage I voor de vervaardiging van een Cd-kolom werd ten dele gevolgd. De procedure bleek gevaarlijk en niet uitvoerbaar.

Door toevoegen van 50% salpeterzuur aan cadmium volgens bijlage I, blz. 4 ontstond een hevige reactie. Uitgegaan werd van cadmiumkorrels die met sterker verdund salpeterzuur (5%) zijn voorbehandeld. De cadmiumkorrels (3.1.1) werden op een zeef met openingen van 0,9 mm met gedemineraliseerd water gespoeld. De fractie met korrelgrootten >0,9 mm werd als kolommateriaal gebruikt.

- reductie van nitraat in een cadmium-koper-kolom

Om het reducerend vermogen van de cadmium-kolom te verhogen zijn tevens experimenten verricht met cadmium dat volgens Nydahl (6) met een oplossing van 0,08 mol/L CuSO_4 werd voorbehandeld. Voorafgaand aan het gebruik werd de kolom geactiveerd door gedurende 15 min een oplossing van 50 mg/L nitraat met een snelheid van 1 mL/min door de kolom te leiden. De snelheid waarmee het monster door de kolom stroomde bedroeg 1,0 mL/min.

De pH van de meetoplossing werd door toevoegen van 5 mL ammoniumacetaat buffer per 100 mL monster ingesteld. De buffer bevatte 100 g/L ammoniumacetaat en werd met ammonia op pH 8,5 ingesteld.

Bepaling

De ionchromatografische methode volgens Baumgartner zoals in bijlage I is beschreven werd nagewerkt met een ionchromatograaf van de firma Dionex van het type IC-10.

Om de AS-3 scheidingskolom tegen cadmium- en andere metaal-ionen uit het monster te beschermen werd, in plaats van de kolom HPIC MT-1, gebruik gemaakt van On-guard-H-kolommen van de firma Dionex.

Omdat uitsluitend standaardoplossingen werden geanalyseerd die geen humuszuren bevatten werd geen mobiele-fase-kolom toegepast.

In plaats van de door Baumgartner toegepaste "fiberglas"-suppressorkolom werd een anionmicromembraan-suppressor (AMMS) van Dionex gebruikt. Voor de regeneratie werd volgens voorschrift van Dionex (7) zwavelzuur met een sterkte van 12,5 mmol/L met een snelheid van 2,5 mL/min door de AMMS geleid.

Het "dode volume" van de AMMS is vgl. Dionex (8) kleiner dan het vierde deel van het "dode volume" van een "fiberglas"-suppressor waardoor de scheiding beter gehandhaafd blijft. Het volume van de monsterlus bedroeg 100 μL en het geïntroduceerde volume van de meetoplossingen bedroeg 2000 μL .

3.2.3 Methode C, methode A volgens Baumgartner na modificatie

Om de scheiding tussen chloraat en het na de reductie overgebleven nitraat te verhogen werden experimenten verricht met eluens met een lagere concentratie aan natriumwaterstofcarbonaat en natriumcarbonaat (0,75 mmol/L NaHCO_3 ; 2,0 mmol/L Na_2CO_3) dan bij de methoden A en B.

Bij deze lagere concentraties in het eluens werd bovendien een lagere doorstroomsnelheid van het eluens (1,0 mL/min) toegepast. De snelheid van het regenerant door de AMMS werd aan de lagere snelheid en concentratie van het eluens aangepast door deze (berekend volgens 7) van 2,5 mL/min naar 1,1 mL/min te verlagen.

3.3 Resultaten

3.3.1 Chloraatbepaling met methoden B en C

Invloed van de cadmium-kolom op de piekhoogte en onderste analysegrens (o.a.g.) van de chloraat-bepaling

Zonder monstervoorbehandeling met een cadmium-kolom werd met methode B een o.a.g. van 0,015 mg/L ClO_3^- vastgesteld. Hierbij werden standaardoplossingen met 0,100 mg/L ClO_3^- en gedemineraliseerd water gebruikt. De gemiddelde piekhoogte en de standaardafwijking bedroeg: $h \pm s = 14,04 \pm 0,47$ (n=5).

Na de monstervoorbehandeling met de cadmiumkolom beschreven in paragraaf 3.2.2 bedroeg de o.a.g. van methode B: 0,071 mg/L ClO_3^- .

De gemiddelde piekhoogte en de standaardafwijking bedroeg $h \pm s = 13,54 \pm 1,22$ (n=5).

De voorbehandeling met de cadmiumkolom beïnvloedde de piekhoogte van 0,100 mg/L ClO_3^- niet significant.

Echter door de voorbehandeling werd de o.a.g. hoger.

Invloed van kolom materiaal (cadmium of cadmium-koper) op het nitraatgehalte na reductie

Na de monstervoorbehandeling met de cadmiumkolom werd na de reductie van 50,0 mg/L NO_3^- een gemiddeld nitraatgehalte gemeten van $0,40 \pm 0,21$ mg/L NO_3^- (V.C.=53%) (n=4).

Na de monstervoorbehandeling met een cadmium-koper kolom werd na reductie van 50,0 mg/L NO_3^- een gemiddeld nitraatgehalte gemeten van $0,34 \pm 0,14$ mg/L NO_3^- (V.C.=41%) (n=4).

De verschillende kolommaterialen beïnvloedden het nitraatgehalte dat na reductie werd gemeten niet significant.

Invloed van nitraatgehalte op scheiding tussen nitraat en chloraat

Zonder reductie van het nitraat met een cadmiumkolom werd met methode B in een standaardoplossing die 50,0 mg/L NO_3^- en 0,050 mg/L ClO_3^- bevatte geen scheiding tussen nitraat en chloraat bereikt. In het chromatogram viel de piek van chloraat volledig samen met de piek van nitraat.

Na de reductie met een cadmiumkolom van het nitraat uit standaardoplossingen met 50,0 mg/L NO_3^- en 0,050 mg/L ClO_3^- ontstonden meetoplossingen die gemiddeld $0,40 \pm 0,21$ mg/L NO_3^- en 0,05 mg/L ClO_3^- bevatten (n=4). Bij methode B bedroeg de scheiding tussen nitraat en chloraat in deze meetoplossingen gemiddeld $0,47 \pm 0,06$ (n=4).

Invloed van eluens-samenstelling, en de -loopsnelheid op de scheiding tussen nitraat en chloraat

De scheiding tussen chloraat en nitraat dat na reductie in de meetoplossing overbleef kon worden verbeterd door de concentraties van natriumwaterstofcarbonaat en natriumcarbonaat en de loopsnelheid van het eluens dat Baumgartner toepaste te verlagen. Deze modificaties leidden tot methode C.

Uitgaande van standaardoplossingen (n=3) met 50,0 mg/L NO_3^- en 0,050 mg/L ClO_3^- werd na reductie van nitraat met een cadmiumkolom tussen gemiddeld $0,33 \pm 0,18$ mg/L NO_3^- en 0,050 mg/L ClO_3^- een gemiddelde scheiding van $0,98 \pm 0,12$ (V.C.=12%) bereikt. Methode C verhoogde de scheiding tussen nitraat en chloraat van methode B significant.

Invloed van scheiding tussen nitraat en chloraat op de o.a.g. van de chloraatbepaling

De gemiddelde scheiding $0,47 \pm 0,06$ die na reductie met cadmium met methode B werd bereikt is onvoldoende om het chloraatgehalte nauwkeurig te meten. Met standaardoplossingen (n=4) die 50,0 mg/L NO_3^- en 0,050 mg/L ClO_3^- bevatten werd een gemiddelde piekhoogte verkregen van $h \pm s = 7,05 \pm 2,02$ mm.

De o.a.g. bedroeg: 0,068 mg/L ClO_3^- .

Bij de gemiddelde scheiding van $0,98 \pm 0,12$ die met methode C bij een lagere $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{=}$ -verhouding, concentratie en loopsnelheid van het eluens bereikt werd kon het chloraatgehalte nauwkeuriger gemeten worden.

Met methode C en 3 standaardoplossingen met 50,0 mg/L NO_3^- en 0,050 mg/L ClO_3^- werd na reductie van nitraat met cadmium een gemiddelde piekhoogte (h) verkregen van $h \pm s = 9,36 \pm 0,82$ mm.

De o.a.g. van methode C bedroeg: 0,014 mg/L ClO_3^- .

Met methode C werd een lagere o.a.g. bereikt dan met methode B.

3.3.2 Chlorietbepaling met methoden B en C

Invloed van het chloride-gehalte op de scheiding tussen chloride en chloriet

Zonder monstervoorbehandeling met een cadmium-kolom werd met methode B geen scheiding tussen de pieken van chloride en chloriet bereikt wanneer de meetoplossingen 5,00 mg/L Cl^- en 0,100 mg/L ClO_2^- bevatten. In het chromatogram viel de piek van chloriet volledig samen met de piek van chloride.

Met oplossingen die 0,100 mg/L Cl^- en 0,100 mg/L ClO_2^- bevatten werd zonder monstervoorbehandeling met methode B een scheiding van $0,58 \pm 0,08$ bereikt (n=3).

Invloed van eluens-samenstelling en de -loopsnelheid op scheiding tussen chloride en chloriet.

De gemiddelde (n=3) scheiding van $0,58 \pm 0,08$ die met methode B tussen 0,100 mg/L Cl^- en 0,100 mg/L ClO_2^- werd bereikt kon worden verbeterd door de concentraties van natriumwaterstofcarbonaat en natriumcarbonaat en de loopsnelheid van het eluens te verlagen. Deze modificaties leidden tot methode C.

Met methode C werd tussen 0,100 mg/L Cl^- en 0,100 mg/L ClO_2^- een gemiddelde scheiding van $1,25 \pm 0,01$ bereikt (n=2).

De scheiding tussen chloride en chloriet was bij methode C significant hoger dan bij methode B.

Invloed van scheiding tussen chloride en chloriet op de o.a.g. van de chlorietbepaling

Bij de gemiddelde scheiding $0,58 \pm 0,08$ die met methode B tussen 0,100 mg/L Cl^- en 0,100 mg/L ClO_2^- werd bereikt bedroeg de o.a.g.: 0,041 mg/L ClO_2^- (n=3).

Bij de gemiddelde scheiding $1,25 \pm 0,01$ met methode C bedroeg de o.a.g.: 0,013 mg/L ClO_2^- (n=2).

Met methode C werd een lagere o.a.g. bereikt dan met methode B.

3.4 Discussie

3.4.1 Chloraatbepaling met methoden A, B en C

- Baumgartner heeft waarschijnlijk nagelaten de herhaalbaarheid van de chloraatbepaling vast te stellen door oplossingen met chloraat te meten die de door hem beschreven monstervoorbehandeling met een cadmiumkolom hebben ondergaan. De herhaalbaarheid ("Reproduceerbaarheid") bepaalde hij uit metingen in drievoud met oplossingen die $100 \mu\text{g/L ClO}_3^-$ bevatten. Vermoedelijk heeft hij de niet gedefinieerde "Nachweisgrenze" van $0,025 \text{ mg/L ClO}_3^-$ zonder monstervoorbehandeling ionchromatografisch bepaald met een oplossing die $0,025 \text{ mg/L ClO}_3^-$ en $0,04 \text{ mg/L NO}_3^-$ bevat. Wanneer hij met de oplossing met $0,025 \text{ mg/L ClO}_3^-$ en 40 mg/L NO_3^- (Bijl. I, blz. 3, fig. 3b) de monstervoorbehandeling zou hebben uitgevoerd dan zou in het chromatogram (Bijl. I, fig. 3a) een verhoging van de nitrietpiek waarneembaar moeten zijn die van de vrijwel volledige reductie van 40 mg/L NO_3^- afkomstig is. Nitriet dat met geleidbaarheidsdetectie circa driemaal gevoeliger wordt gemeten dan nitraat is in figuur 3a (Bijl. I) niet aanwezig. Bij het naverken van zijn methode (methode B) is gebleken (Par. 3.3.1) dat de monstervoorbehandeling de o.a.g. van de chloraatbepaling verhoogde toen deze volgens paragraaf 2.2.3 uit de herhaalbaarheid van de blanco signalen werd berekend. Hierdoor is de chloraatconcentratie die Baumgartner als Nachweisgrenze opgeeft een lagere concentratie dan de o.a.g. van $0,068 \text{ mg/L ClO}_3^-$ die met methode B werd gevonden. Ook de definities van Nachweisgrenze en o.a.g. kunnen verschillend zijn.

- Door de monstervoorbehandeling met een cadmiumkolom zou volgens Baumgartner (Bijl I, tabel 2) na reductie van 40 mg/L NO_3^- : $0,04 \text{ mg/L NO}_3^-$ ontstaan, zodat 99,9 % van het nitraat zou worden omgezet. Gebleken is echter dat na reductie met een cadmiumkolom van het nitraat in een oplossing met 50 mg/L NO_3^- een oplossing met gemiddeld $0,40 \text{ mg/L NO}_3^-$ ontstaat. Met een cadmium-koperkolom kon na reductie geen lager nitraatgehalte verkregen worden dan gemiddeld $0,34 \text{ mg/L NO}_3^-$. De invloed van een verlaging van het nitraatgehalte tot $0,04 \text{ mg/L NO}_3^-$ op de o.a.g. van chloraat werd niet onderzocht.

- Met sterker verdund eluens en een lagere doorloopsnelheid (Methode C, par. 3.2.3) dan Baumgartner toepaste (methode A), kon de scheiding tussen chloraat en nitraat worden verbeterd en de o.a.g. worden verlaagd.

De scheiding met de AS-3 scheidingskolom ($R = 0,98 \pm 0,12$) bleef echter ook met methode C onvoldoende om, naast het nitraat dat na reductie van $50,0 \text{ mg/L NO}_3^-$ met een concentratie van $0,33 \pm 0,18 \text{ mg/L NO}_3^-$ in de oplossing aanwezig was, chloraat met een lagere o.a.g. dan $0,014 \text{ mg/L ClO}_3^-$ te bepalen.

3.4.2 Chlorietbepaling met methoden A, B en C

- Voor chloriet bepaalde Baumgartner (Bijlage I) de herhaalbaarheid ("Reproduceerbaarheid") met standaardoplossingen die geen chloride bevatten (Tabel 3, bijl. I). Alleen uit figuur 1 van bijlage I kan informatie worden verkregen over de scheiding tussen Cl^- en ClO_2^- . Bij een concentratie van $0,4 \text{ mg/L Cl}^-$ naast $0,5 \text{ mg/L ClO}_2^-$ is de scheiding volgens Baumgartner vrijwel volledig.

Bij het naderen van de methode (methode B) bleek $0,100 \text{ mg/L ClO}_2^-$ naast $5,00 \text{ mg/L Cl}^-$ niet te kunnen worden gemeten en naast $0,100 \text{ mg/L Cl}^-$ was de scheiding onvolledig ($R = 0,58 \pm 0,08$).

Bij de verbeterde scheiding ($R = 1,25 \pm 0,01$) die met methode C en een oplossing met $0,100 \text{ mg/L Cl}^-$ en $0,100 \text{ mg/L ClO}_2^-$ werd bereikt bleek de o.a.g. van $0,013 \text{ mg/L ClO}_2^-$ hoger dan het gestelde criterium van $0,010 \text{ mg/L ClO}_2^-$.

4 METHODE D, met AS-9 en IC-4500i

4.1 Materiaal

4.1.1 Reagens en gassen

Natriumhypochloriet, NaOCl; BDH, prod. nr. 23039

Helium, He; Hoek-Loos, groenband kwaliteit, nr. S.11.H

Stikstof, N₂; Hoek-Loos, groenband kwaliteit, nr. 97

4.1.2 Apparatuur

Ionchromatograaf, Dionex IC-4500i bestaande uit:

- gradient-pomp
- geleidbaarheidsdetector CDM
- geleidbaarheidscel
- separator-(scheidings-)kolom, Dionex Ionpac AS-9
- guardkolom, Dionex Ionpac AG-9

Slangenpomp, Ismatec mp 25 (regenerantpomp)

Siliconenslang, Technicon nr. 116-0549-18

Tygonslang, Nolton R 3603, met 2,8 mm inwendige en 3,2 mm uitwendige diameter. Van deze slang werd 3 m tussen de regenerant-pomp en de AMMS geplaatst om fluctuaties van de pompdruk te verkleinen.

Drukvaten, Dionex, "pressurizable reservoir" nr. 38525, voor het ontgassen onder vacuüm en het behandelen met helium van het eluens volgens voorschrift van Dionex (9).

Filters, "Slip-on"-filter, Dionex P/N 038260

Schroefdopfles, Jenaglas 100 mL, Schott prod. nr. GL-45. Met methode D bleek de afgifte van chloriet en chloraat aan gedemineraliseerd water bij een steekproef (n=2) na 7 etmalen niet aantoonbaar.

4.2 Methoden

4.2.1 Methode D

Eind 1988 is door Dionex de separator-(scheidings-)kolom Ionpac AS-9 en de guard-kolom AG-9 op de markt gebracht die ontwikkeld werd voor de ionchromatografische analyse van (oxy-)haliden in drinkwater.

Deze kolommen werden in een Dionex IC-4500i ionchromatograaf gemonteerd.

Het eluens bestond uit 0,75 mmol/L NaHCO₃ en 2,0 mmol/L Na₂CO₃ en de snelheid waarmee dit door het systeem stroomde was 1,0 mL/min. Het eluens werd dagelijks vers bereid volgens het installatie-voorschrift van Dionex (9). Vervolgens werd het eluens bij onderdruk ontgast en met helium onder 34,5 kPa overdruk gehouden volgens de installatie-instructies (9).

De suppressor bestond uit een AMMS van Dionex.

Volgens de installatie-instructies (10) (behorend bij de scheidingskolom van de Ionpac AS-9) werd de AMMS continu bij een snelheid van 3,5 mL/min door 12,5 mmol/L zwavelzuur geregenereerd.

Bij de methode werd geleidbaarheidsdetectie met piekhoogtemeting toegepast. De geleidbaarheidsdetector en recorder werden ingesteld volgens **bijlage II**. De metingen werden verricht nadat het achtergrondsignaal een waarde van $12,5 \pm 0,1 \mu\text{S/cm}$ had bereikt.

Het volume van de monsterlus bedroeg 25 μL en het geïntroduceerde volume van de meetoplossingen bedroeg 200 μL .

De resultaten van de metingen in praktijkmonsters zijn verkregen nadat het systeem met standaarden werd gekalibreerd.

4.2.2 Kalibratie

Als maat voor de geleidbaarheid werd het detectorsignaal als functie van de tijd met een recorder geregistreerd. De retentietijden van chloriet $t_R(\text{ClO}_2^-)$ en van chloraat $t_R(\text{ClO}_3^-)$ en van de overige anionen uit **tabel 1 en 2** werden gemeten na het toevoegen van elk van deze ionen aan gedemineraliseerd water. Bij de retentietijden $t_R(\text{ClO}_2^-)$ en $t_R(\text{ClO}_3^-)$ werden de piekhoogten van chloriet $h_t(\text{ClO}_2^-)$ en chloraat $h_t(\text{ClO}_3^-)$ gemeten in

standaardoplossingen met chlorietgehalten $c_l(\text{ClO}_2^-)$ en chloraatgehalten $c_l(\text{ClO}_3^-)$ tussen 0,005 en 0,200 mg/L (Tabel 2).

Deze standaardoplossingen bevatten tevens de anionen die normaal in drinkwater voorkomen met de concentraties uit tabel 1b en 2.

De metingen van de retentietijden en de piekhoogten werden op 0,1 mm nauwkeurig verricht. Met de gegevensparen van c_l en h_l werden met de methode der kleinste kwadraten de kalibratiecurven voor chloriet en chloraat berekend. Met de kalibratiecurven en de piekhoogten $h_x(\text{ClO}_2^-)$ en $h_x(\text{ClO}_3^-)$ bij retentietijden van respectievelijk $t_R(\text{ClO}_2^-)$ en $t_R(\text{ClO}_3^-)$ werden de chloriet- en chloraat-concentraties $c_x(\text{ClO}_2^-)$ en $c_x(\text{ClO}_3^-)$ in een monster berekend.

4.2.3 Het opstelling van het herhaalbaarheidsprofiel

Uit de standaardafwijking van 8 piekhoogtemetingen van standaardoplossingen en de helling van de kalibratielijne werd de standaardafwijking en de variatiecoëfficiënt van de concentratie van de standaardoplossingen berekend. De variatiecoëfficiënt werd als functie van de concentratie van de standaardoplossingen in een grafiek (herhaalbaarheidsprofiel) weergegeven.

4.3 Resultaten

4.3.1 Chloraatbepaling met methode D

Invloed van de chloraat-concentratie op de retentietijd van chloraat

Onderzocht werd of door een verhoging van de concentratie van 0,010 mg/L ClO_3^- tot 0,100 mg/L ClO_3^- de retentietijd van chloraat werd beïnvloed. Bij standaardoplossingen die 0,010 mg/L ClO_3^- bevatten, bedroeg de gemiddelde retentietijd $6,28 \pm 0,026$ min (n=8)(Tabel 1, kolom a). Bij standaardoplossingen die 0,100 mg/L ClO_3^- bevatten, bedroeg de gemiddelde retentietijd $6,27 \pm 0,045$ min (n=8)(Tabel 1, kolom a). Tussen de retentietijden van 0,010 en 0,100 mg/L ClO_3^- bestond geen significant verschil.

Invloed van chloriet en de normaal in drinkwater voorkomende anionen op de retentietijd van chloraat

Bij standaardoplossingen die naast 0,010 mg/L ClO_3^- de anionen uit tabel 1b en 0,010 mg/L ClO_2^- bevatten (Tabel 1, kolom b₁) bedroeg de retentietijd: $6,26 \pm 0,029$ min (n=8). Er bestond geen significant verschil tussen de retentietijden van uitsluitend 0,010 mg/L ClO_3^- bevattende standaardoplossingen en standaardoplossingen die naast 0,010 mg/L ClO_3^- de anionen uit tabel 1b en 0,010 mg/L ClO_2^- bevatten. Bij standaardoplossingen die naast 0,100 mg/L ClO_3^- de anionen uit tabel 1b en 0,100 mg/L ClO_2^- bevatten (Tabel 1, kolom b₂) bedroeg de retentietijd: $6,24 \pm 0,056$ min (n=8). Er bestond geen significant verschil tussen de retentietijden van uitsluitend 0,100 mg/L ClO_3^- bevattende standaardoplossingen en standaardoplossingen die naast 0,100 mg/L ClO_3^- de anionen uit tabel 1b en 0,100 mg/L ClO_2^- bevatten.

Invloed van de gebruiksduur van de AS-9 scheidingskolom op de retentietijd van chloraat

De resultaten van de twee hiervoor vermelde invloeden op de retentietijd zijn verkregen uit metingen die binnen twee etmalen zijn verricht. Na een gebruiksduur van 5 maanden bleek de retentietijd van 6,3 min naar 4,8 min te zijn afgenomen.

Invloed van chloriet en de normaal in drinkwater voorkomende anionen op de piekhoogte van chloraat

Met gedemineraliseerd water was bij de retentietijd van chloraat geen piek meetbaar (Tabel 1, kolom a) (n=3).

Met standaardoplossingen (n=3) die de anionen uit tabel 1b bevatten en waaraan geen chloraat was toegevoegd waren bij de retentietijd van chloraat geen pieken meetbaar (Tabel 1, kolom b).

Met standaardoplossingen (n=8) die uitsluitend 0,010 mg/L ClO_3^- bevatten bedroeg de gemiddelde piekhoogte $2,43 \pm 0,328$ mm (Tabel 1, kolom a).

De gemiddelde piekhoogte bedroeg $2,30 \pm 0,334$ mm (Tabel 1, kolom b₁) wanneer de standaardoplossingen (n=8) naast 0,010 mg/L ClO_3^- tevens 0,010 mg/L ClO_2^- en de anionen uit tabel 1b bevatten.

De anionen uit tabel 1b en 0,010 mg/L ClO_2^- beïnvloedden de piekhoogten van 0,010 mg/L ClO_3^- niet significant. Met standaardoplossingen (n=8) die uitsluitend 0,100 mg/L ClO_3^- bevatten en standaardoplossingen (n=8) die tevens 0,100 mg/L ClO_2^- en de anionen uit tabel 1b bevatten bedroegen de gemiddelde piekhoogten respectievelijk $19,83 \pm 0,328$ mm (Tabel 1, kolom a) en $19,89 \pm 0,323$ mm (Tabel 1, kolom b₂).

De anionen uit tabel 1b en 0,100 mg/L ClO_2^- beïnvloedden de piekhoogten van 0,100 mg/L ClO_3^- niet significant.

Invloed van chloor op de piekhoogte van chloraat

Met blanco standaardoplossingen (n=2) werd bij de retentietijd van chloraat geen piek waargenomen. Echter binnen 4 uur na het toevoegen van 0,50 mg/L Cl_2 , bedroeg de gemiddelde hoogte (h) van de piek bij deze retentietijd: $h \pm s = 2,24 \pm 0,24$ mm (n=5). Dit kwam overeen met 0,016 mg/L ClO_3^- .

Met standaardoplossingen die 0,100 mg/L ClO_3^- bevatten, werd een gemiddelde piekhoogte (h) van $h \pm s = 14,77 \pm 0,40$ mm (n=3) gemeten.

Aan deze standaardoplossingen werd 0,50 mg/L Cl_2 toegevoegd en binnen 4 uur opnieuw de piekhoogte gemeten. De gemiddelde piekhoogte bedroeg nu $17,23 \pm 0,45$ mm (n=3). De toename van de piekhoogte is significant en bedroeg: $2,46 \pm 0,60$ mm overeenkomende met 0,017 mg/L ClO_3^- .

Met een standaardoplossing die 0,100 mg/L ClO_2^- bevatte, was bij de retentietijd van chloraat geen piek waarneembaar. Bij deze retentietijd werd binnen 4 uur na het toevoegen van 0,50 mg/L Cl_2 een piek met een gemiddelde hoogte (h) van $h \pm s = 2,50 \pm 0,17$ mm (n=3) overeenkomend met 0,018 mg/L ClO_3^- gemeten.

Met het drinkwater-monster, van het waterleidingbedrijf Andijk, werd voor chloraat een gemiddelde piekhoogte (h) van $h \pm s = 1,95 \pm 0,07$ mm (n=2) gemeten overeenkomend met $0,014$ mg/L ClO_3^- . Bij deze retentietijd bedroeg de gemiddelde piekhoogte (h) die binnen 4 uur na het toevoegen van $0,50$ mg/L Cl_2 werd gemeten: $h \pm s = 4,00 \pm 0,57$ mm (n=2). De significante toename van de piekhoogte bedroeg: $2,05 \pm 0,57$ mm en kwam overeen met $0,015$ mg/L ClO_3^- .

Deze toename verschilt niet significant van de (toename van de) hoogte van de pieken die bij de retentietijd van chloraat met de voorgaande drie standaardoplossingen werden gemeten.

Karakteristieken van de chloraatbepaling

De scheiding tussen $50,0$ mg/L NO_3^- en $0,050$ mg/L ClO_3^- bepaald volgens paragraaf 2.2.2 bedroeg $1,03 \pm 0,04$ (n=3), en tussen $50,0$ mg/L NO_3^- en $0,100$ mg/L ClO_3^- : $1,00$ (n=1).

De kalibratielijns met de gegevens uit tabel 2 volgens paragraaf 4.2.2 vastgesteld wordt met een correlatiecoëfficiënt van $r^2 = 0,998594$ beschreven door: $h = 198,54 * c\text{ClO}_3^- + 0,16$ waarin h de piekhoogte in mm en $c\text{ClO}_3^-$ de chloraatconcentratie in mg/L voorstelt. De lineariteit van de kalibratielijns werd aan de hand van een F-toets (11) voor concentraties tussen $0,005$ en $0,200$ mg/L ClO_3^- getest. De kalibratielijns bleek lineair. Het verband tussen de variatiecoëfficiënt en de chloraatconcentratie berekend volgens paragraaf 4.2.3 wordt in figuur 1 weergegeven.

De o.a.g. bepaald volgens paragraaf 2.2.3 bedroeg gemiddeld $0,007$ mg/L ClO_3^- .

4.3.2 Chlorietbepaling

Invloed van de chloriet-concentratie op de retentietijd van chloriet

Onderzocht werd of door een verhoging van de concentratie van $0,010$ mg/L ClO_2^- tot $0,100$ mg/L ClO_2^- de retentietijd van chloriet werd beïnvloed. Bij standaardoplossingen die $0,010$ mg/L ClO_2^- (Tabel 1, kolom a) bevatten, bedroeg de gemiddelde retentietijd $2,31 \pm 0,024$ min (n=8). Bij standaardoplossingen die $0,100$ mg/L ClO_2^- bevatten, bedroeg de gemiddelde retentietijd $2,32 \pm 0,017$ min (n=8) (Tabel 1, kolom a). Tussen de retentietijden van $0,010$ en $0,100$ mg/L ClO_2^- bestond geen significant verschil.

Invloed van chloraat en de normaal in drinkwater voorkomende anionen op de retentietijd van chloriet

Bij standaardoplossingen die naast 0,010 mg/L ClO_2^- de anionen uit tabel 1b en 0,010 mg/L ClO_3^- bevatten (Tabel 1, kolom b_3) bedroeg de retentietijd: $2,30 \pm 0,026$ min (n=8). Er bestond geen significant verschil tussen de retentie-tijden van uitsluitend 0,010 mg/L ClO_2^- bevattende standaardoplossingen en standaardoplossingen die naast 0,010 mg/L ClO_2^- de anionen uit tabel 1b en 0,010 mg/L ClO_3^- bevatten. Bij standaardoplossingen die naast 0,100 mg/L ClO_2^- de anionen uit tabel 1b en 0,100 mg/L ClO_3^- bevatten (Tabel 1, kolom b_4) bedroeg de retentietijd: $2,31 \pm 0,021$ min (n=8).

Er bestond geen significant verschil tussen de retentietijden van uitsluitend 0,100 mg/L ClO_2^- bevattende standaardoplossingen en standaardoplossingen die naast 0,100 mg/L ClO_2^- de anionen uit tabel 1b en 0,100 mg/L ClO_3^- bevatten.

Invloed van de gebruiksduur van de AS-9 scheidingskolom op de retentietijd van chloriet

De resultaten van de twee hiervoor vermelde invloeden op de retentietijd zijn verkregen uit metingen die binnen twee etmalen zijn verricht. Na een gebruiksduur van 5 maanden bleek de retentietijd van 2,3 min naar 2,0 min te zijn afgenomen.

Invloed van chloraat en de normaal in drinkwater voorkomende anionen op de piekhoogte van chloriet

Met gedemineraliseerd water was bij de retentietijd van chloriet geen piek meetbaar (n=3) (Tabel 1, kolom a). Met standaardoplossingen (n=3) die de anionen uit tabel 1b bevatten en waaraan geen chloriet was toegevoegd waren bij de retentietijd van chloriet geen pieken meetbaar (Tabel 1, kolom b). Met standaardoplossingen (n=8) die uitsluitend 0,010 mg/L ClO_2^- bevatten bedroeg de gemiddelde piekhoogte $4,04 \pm 0,220$ mm (Tabel 1, kolom a). De gemiddelde piekhoogte bedroeg $3,91 \pm 0,196$ mm (Tabel 1, kolom b_3) wanneer de standaardoplossingen (n=8) naast 0,010 mg/L ClO_2^- tevens 0,010 mg/L ClO_3^- en de anionen uit tabel 1b bevatten. De anionen uit tabel 1b en 0,010 mg/L ClO_3^- beïnvloedden de piekhoogten van 0,010 mg/L ClO_2^- niet significant.

Met standaardoplossingen (n=8) die uitsluitend 0,100 mg/L ClO_2^- bevatten en standaardoplossingen (n=8) die tevens 0,100 mg/L ClO_3^- en de anionen uit tabel 1b bevatten bedroegen de gemiddelde piekhoogten respectievelijk $42,14 \pm 0,826$ mm (Tabel 1, kolom a) en $41,89 \pm 0,714$ mm (Tabel 1, kolom b₄).

De anionen uit tabel 1b en 0,100 mg/L ClO_3^- beïnvloedden de piekhoogten van 0,100 mg/L ClO_2^- niet significant.

Invloed van chloor op de piekhoogte van chloriet

Met blanco standaardoplossingen (n=2) en standaardoplossingen (n=3) met 0,100 mg/L ClO_3^- waren voor en na het toevoegen van 0,50 mg/L Cl_2 bij de retentietijd van chloriet geen pieken waarneembaar.

Met standaardoplossingen die 0,100 mg/L ClO_2^- bevatten werd een gemiddelde piekhoogte (h) van $h \pm s = 36,57 \pm 0,31$ mm (n=3) gemeten.

Aan deze standaardoplossingen werd 0,50 mg/L Cl_2 toegevoegd en binnen 4 uur opnieuw de piekhoogte gemeten. De gemiddelde piekhoogte (h) veranderde niet significant ($h \pm s = 36,40 \pm 0,53$ mm (n=3)).

Met een drinkwatermonster van het waterleidingbedrijf Andijk, bedroeg de hoogte van de piek (h), die bij de retentietijd van chloriet met standaardoplossingen werd vastgesteld, gemiddeld $h \pm s = 19,70 \pm 0,42$ mm (n=2).

De gemiddelde hoogte (h) van de piek die binnen 4 uur na het toevoegen van 0,50 mg/L Cl_2 bij dezelfde retentietijd werd gemeten, veranderde niet significant ($h \pm s = 19,45 \pm 0,50$ mm (n=2)).

Karakteristieken van de chlorietbepaling

De scheiding tussen 150 mg/L Cl^- en 0,100 mg/L ClO_2^- en tussen 1,10 mg/L F^- en 0,100 mg/L ClO_2^- bedroeg $R > 1,5$. De kalibratielijijn werd volgens paragraaf 4.2.2 met de gegevens uit tabel 2 vastgesteld. De kalibratielijijn heeft met een correlatiecoëfficiënt van $r^2 = 0,999214$ de vergelijking:

$h = 422,47 * c\text{ClO}_2^- - 0,49$ waarin h de piekhoogte in mm en $c\text{ClO}_2^-$ de chlorietconcentratie in mg/L voorstelt.

De lineariteit van de kalibratielijijn werd aan de hand van een F-toets (11) voor het zestal concentraties tussen 0,005 en 0,200 mg/L ClO_2^- uit tabel 2 getest. De kalibratielijijn bleek alineaair. Bij 0,050 mg/L ClO_2^- behoorde de piekhoogte 1,19 mm (6,1%) hoger te zijn dan de gemiddelde piekhoogte van $19,59 \pm 1,06$ mm die met acht standaardoplossingen met 0,050 mg/L ClO_2^- werd gemeten (Tabel 2).

Niet uitgesloten kan worden dat de afwijking tijdens het bereiden van de standaardoplossing, die 0,05 mg/L ClO_3^- zou moeten bevatten, door onnauwkeurigheid van de gebruikte plunjerpipet met verwisselbare punt is ontstaan.

Het verband tussen de variatiecoëfficiënt en de chlorietconcentratie berekend volgens paragraaf 4.2.3 wordt in figuur 2 weergegeven.

De o.a.g. van de chlorietbepaling bepaald volgens paragraaf 2.2.3 bedroeg gemiddeld 0,004 mg/L ClO_2^- .

4.3.3 Metingen van chloraat en chloriet in praktijkmonsters

Met methode D zijn in drievoud de chloraat- en chloriet-gehalten van een viertal oppervlaktewateren gemeten. De gemiddelde gehalten en de spreiding zijn in **tabel 3** vermeld.

Van een zeventiental monsters drinkwater werd in tweevoud het chloraat- en chloriet-gehalte gemeten. De gehalten en de spreiding worden in **tabel 4** gegeven. De pieken van chloraat en chloriet werden geïdentificeerd door vergelijking van hun retentietijden met die van chloraat en chloriet in standaardoplossingen die tevens de anionen uit tabel 2 bevatten.

Bij een achttal monsters drinkwater werd bij de retentietijd van chloraat, ten opzichte van de basislijn geen piekverhoging waargenomen.

Bij een zevental monsters drinkwater werd bij de retentietijd van chloriet geen piekverhoging waargenomen. Deze waarnemingen worden in tabel 4 door n.m. (niet meetbaar) weergegeven. De chloraat- en chloriet-gehalten die deze waarnemingen representeren zijn waarschijnlijk lager dan de onderste analysegrens van 0,007 mg/L ClO_3^- en 0,004 mg/L ClO_2^- .

Op 1989-12-08 werd het chlorietgehalte bepaald van het drinkwater dat op 1989-12-07 bij het waterleidingbedrijf Andijk werd bemonsterd.

De chlorietgehalten bedroegen: 0,063 en 0,064 mg/L ClO_2^- . Het monster werd bij circa 5 °C in een koelkast opgeslagen en op 1989-12-27 opnieuw gemeten.

De chlorietgehalten bedroegen nu 0,0473 en 0,0488 mg/L ClO_2^- . De procentuele afname van het chlorietgehalte in 19 dagen tijd berekend volgens:

$\{(0,0635 - 0,0481) / 0,0635\} * 100$ bedroeg gemiddeld: 24%.

De meetresultaten uit tabel 3 en 4 worden door Peters (12) geïnterpreteerd.

Voor het project "chloraat-verwijdering tijdens duinfiltratie" werden in een zeventigtal monsters die uit een proefinstallatie te Leiduin afkomstig zijn de chloraat- en chloriet-gehalten in tweevoud gemeten.

4.4 Discussie

4.4.1 Chloraat- en chloriet-bepaling met methode D

De scheiding tussen nitraat en chloraat en tussen chloride en chloriet bleek met methode D groter dan met methode B en C.

Om deze reden werden de factoren (paragraaf 3.3.1 en 3.3.2) die het criterium scheiding beïnvloeden bij de methoden B en C wel onderzocht echter niet bij methode D. Daarentegen werden bij methode D de factoren onderzocht (paragraaf 4.3.1 en 4.3.2) die de kalibratie van de methode en de meting van praktijkmonsters kunnen beïnvloeden. Deze factoren worden hierna bediscussieerd.

- De retentietijden die voor chloraat en chloriet met methode D werden gemeten zijn slechts karakteristiek voor deze anionen voor zover deze van de overige anionen in het monster gescheiden zijn.

Bij een onvolledige scheiding kan de geregistreerde piek die door geleidbaarheidsdetectie werd verkregen veroorzaakt zijn door ionen die bij eenzelfde retentietijd elueren als chloraat en chloriet.

Dit verschijnsel kan zich bij het hypochloriet-ion of bij niet onderzochte ionen in praktijkmonsters voordoen. Het hypochloriet-ion echter is met geleidbaarheidsdetectie niet of nauwelijks detecteerbaar (13).

Van de onderzochte anionen die normaal in drinkwater voorkomen zal bij een gegeven concentratie een onvolledige scheiding het eerst optreden bij de anionen die direkt voor en na chloraat of chloriet elueren.

De anionen die normaal in drinkwater voorkomen en met methode D direkt voor en na chloraat en chloriet elueren zijn respectievelijk: Br^- , NO_3^- en F^- , Cl^- . De maximaal toelaatbare concentraties van deze anionen ingevolge (de richtlijn van) het Waterleidingbesluit zijn respectievelijk 1,0 mg/L Br^- , 50 mg/L NO_3^- en 1,1 mg/L F^- , 150 mg/L Cl^- .

Met standaardoplossingen die deze anionen in de aangegeven concentraties en tevens 1,00 mg/L NO_2^- , 1,00 mg/L PO_4^{3-} , 1,00 mg/L SO_4^{2-} , 1,00 mg/L J^- bevatten (Tabel 1b en tabel 2), werden de factoren onderzocht die de toepasbaarheid van de methode kunnen beperken.

Met deze standaardoplossingen en de AS-9 scheidingskolom van methode D werden zowel chloraat en chloriet als de overige anionen uit tabel 1b in

voldoende mate van elkaar gescheiden. **Figuur 3** toont het chromatogram. Van de anionen uit tabel 1b is de scheiding tussen nitraat en chloraat bepaald volgens paragraaf 2.2.2 het geringst. Tussen 0,050 mg/L ClO_3^- en 50,0 mg/L NO_3^- was de scheiding zonder reductie van het nitraat $R \pm s = 1,03 \pm 0,04$ waarmee ruimschoots aan het gestelde criterium van $R \pm s = 0,8 \pm 0,1$ werd voldaan (1. Inleiding).

Bovendien bleken de retentietijden van zowel 0,010 mg/L ClO_2^- als 0,010 mg/L ClO_3^- door het vertienvoudigen van de concentratie niet significant te veranderen, en werden de retentietijden door de anionen met de concentraties uit tabel 1b niet significant beïnvloed.

Hierdoor was het aannemelijk dat bij de gemeten monsters drinkwater (Tabel 4) die deze anionen bevatten de waargenomen retentietijden van chloraat en chloriet karakteristiek voor chloraat en chloriet waren. De monsters drinkwater bleken bovendien lagere concentraties van Br^- , NO_3^- , F^- en Cl^- te bevatten dan de bovenvermelde maximaal toelaatbare concentraties.

Een onvolledige scheiding tussen chloraat of chloriet enerzijds en niet onderzochte ionen in praktijkmonsters anderzijds kan echter niet worden uitgesloten.

- Tijdens de analyse met een IC-methode kunnen uit andere verbindingen ionen worden gevormd die oorspronkelijk niet in het monster voorkwamen. Gebleken is dat chloriet en de anionen met de concentraties uit tabel 1b de hoogte van de piek, die met behulp van uitsluitend chloraat bevattende standaardoplossingen aan chloraat werd toegeschreven, niet significant beïnvloedden.

De piekhoogte van chloriet werd evenmin significant beïnvloed door chloraat en de anionen met de concentraties uit tabel 1b.

Het ontstaan van chloriet uit natriumhypochloriet werd tijdens de bepaling niet waargenomen (paragraaf 4.3.2). De toename van de chloraat-concentratie die na het toevoegen van natriumhypochloriet aan standaardoplossingen en een drinkwatermonster werd gemeten werd waarschijnlijk veroorzaakt door chloraat dat in de voorraadoplossing met natriumhypochloriet aanwezig was en tijdens het bereiden en/of het bewaren van de voorraadoplossing van natriumhypochloriet is gevormd (Paragraaf 4.4.2).

Hierdoor is het aannemelijk dat er tijdens de analyse van drinkwater met methode D geen chloraat en chloriet gevormd wordt.

De vorming van chloraat of chloriet uit niet onderzochte ionen of uit

verbindingen in praktijkmonsters die met methode D niet detecteerbaar zijn kan echter niet geheel worden uitgesloten.

- De chloraat- en chloriet-gehalten die met methode D in drink- en oppervlakte-water zijn gemeten waren te laag voor een kwalitatieve bevestiging met andere (bestaande) analysemethoden dan ionchromatografie. Bij hogere gehalten zou een tweede andersoortige scheidingskolom gebruikt kunnen worden. Daarbij wordt het eluens opgevangen met chloraat of chloriet dat in de eerste scheidingskolom werd gescheiden.

Vervolgens wordt de identiteit van het chloraat of chloriet in het opgevangen eluens met de tweede scheidingskolom bevestigd bij een andere met standaardoplossingen vastgestelde retentietijd.

Bij de gemeten lage gehalten zou de identiteit met meer zekerheid bevestigd kunnen worden door naast geleidbaarheidsdetectie een andere detectiemethode toe te passen, terwijl een grotere zekerheid verkregen kan worden met een andere methode dan ionchromatografie. De ontwikkeling van een dergelijke methode verdient daarom de voorkeur.

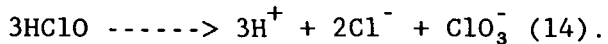
4.4.2 Storing van methode D door chloor

Na toevoegen van 0,50 mg/L Cl_2 in de vorm van natriumhypochloriet aan blanco standaardoplossingen, aan standaardoplossingen met 0,100 mg/L ClO_2^- en 0,100 mg/L ClO_3^- , en een monster drinkwater werden toename gemeten van de hoogten van de piek die aan chloraat werd toegeschreven.

De mogelijke oorzaken van deze toename worden hierna bediscussieerd.

- Niet volledig uitgesloten kan worden dat hypochloriet bij de retentietijd van chloraat elueert. Bij de methoden A tot en met D werd geleidbaarheidsdetectie toegepast waarmee hypochloriet in verhouding tot chloraat niet of zeer ongevoelig kan worden gemeten (13). Dit heeft tot gevolg dat ook al zou hypochloriet bij dezelfde retentietijd elueren als chloraat dan zou hypochloriet bij de bepaling van chloraat waarschijnlijk niet storen. Nader onderzoek, is nodig om dit met meer zekerheid vast te stellen.

- Uit natriumhypochloriet ontstaat chloraat volgens:



Bij volledig omzetten van een toegevoegde hoeveelheid hypochloriet die met 0,50 mg/L Cl_2 overeenkomt, zou volgens deze reactievergelijking 0,2 mg/L ClO_3^- worden gevormd. Voor deze chloraatconcentratie kan via de regressielijn worden berekend dat, bij volledig omzetten, voor chloraat een piek met 30 mm hoogte moet ontstaan. Na toevoegen van 0,50 mg/L Cl_2 aan de standaardoplossingen en een monster drinkwater, namen echter de piekhoogten met gemiddeld 2,31 mm toe. Bij omzetten volgens de laatstgenoemde reactievergelijking, is de omzetting tussen het tijdstip van het toevoegen van de hypochloriet-oplossing en de analyse derhalve tenminste onvolledig geweest.

- Tijdens de bereiding van de natriumhypochlorietoplossing ontstaat chloraat volgens: $6\text{NaOH} + 3\text{Cl}_2 \text{ ----> } \text{NaClO}_3 + 5\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ (15).

Bij 80 °C. zou de omzetting volledig zijn. De onverdunde voorraad-oplossing met natriumhypochloriet bevat volgens de specificaties 1N (0,5 mol/L) NaOCl.

Dit komt overeen met 35,5 g/L Cl_2 .

Na toevoegen van 0,50 mg/L Cl_2 uit de voorraad-oplossing aan gedemineraliseerd water, bedroeg de toename van de piekhoogte bij de retentietijd van chloraat gemiddeld 2,24 mm (n=5). Uit de regressielijn van chloraat kan worden berekend dat deze toename met 0,016 mg/L ClO_3^- overeenkomt, zodat de onverdunde voorraadoplossing 1,10 g/L ClO_3^- bevat.

Van een producent van chloorprodukten werd vernomen dat een produkt met 160 g/L Cl_2 (kort) na de bereiding 2 g/L ClO_3^- bevat, terwijl enige tijd na de bereiding hogere chloraatgehalten niet kunnen worden uitgesloten.

Volgens deze gegevens zou de voorraad-oplossing minimaal 0,44 g/L ClO_3^- moeten bevatten. De hogere chloraat-concentratie in de voorraad-oplossing kan het gevolg zijn van het bewaren van deze oplossing. De tijd tussen de levering en het gebruik bedroeg circa twee maanden. Daarbij zou chloraat kunnen zijn ontstaan volgens: $3\text{HClO} \text{ ----> } 3\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{ClO}_3^-$.

5 CONCLUSIES

Algemeen:

- De scheiding en de onderste analysegrens (o.a.g.) is bij de methoden A, B en C onvoldoende om aan het criterium van o.a.g. $\leq 0,01$ mg/L ClO_3^- en o.a.g. $\leq 0,01$ mg/L ClO_2^- te voldoen.

- De scheiding die bij methode D bereikt wordt is voldoende om chloraat met een o.a.g. van $0,007$ mg/L ClO_3^- en chloriet met een o.a.g. van $0,004$ mg/L ClO_2^- te bepalen.

Chloraatbepaling met methoden B en C:

- De scheiding van $0,47 \pm 0,06$ die met methode B tussen nitraat en chloraat wordt bereikt blijkt onvoldoende om chloraat in oplossingen die na reductie van $50,0$ mg/L NO_3^- : $0,40 \pm 0,21$ mg/L NO_3^- bevatten met een lagere o.a.g. dan $0,068$ mg/L ClO_3^- te meten.

De monstervoorbehandeling waarmee nitraat door cadmium wordt gereduceerd veroorzaakt een grotere spreiding van de metingen en een hogere o.a.g..

- Bij de verbeterde scheiding van $0,98 \pm 0,12$ die met methode C wordt bereikt kan chloraat in oplossingen die na reductie van $50,0$ mg/L NO_3^- : $0,33 \pm 0,18$ mg/L NO_3^- bevatten met een o.a.g. van $0,014$ mg/L ClO_3^- bepaald worden. Ook deze o.a.g. voldoet niet aan het gestelde criterium van o.a.g. $\leq 0,01$ mg/L ClO_3^- .

Chlorietbepaling met methoden B en C:

- Met methode B is de scheiding tussen $0,100$ mg/L Cl^- en $0,100$ mg/L ClO_2^- onvoldoende om chloriet met een lagere o.a.g. dan $0,041$ mg/L ClO_2^- te bepalen. Met de verbeterde scheiding bij methode C blijkt de o.a.g. (gevonden: $0,013$ mg/L ClO_2^-) hoger dan het gestelde criterium.

De methoden B en C zijn ongeschikt om chloriet met een o.a.g. van $0,010$ mg/L ClO_2^- als criterium in drinkwater te meten.

Chloraatbepaling met methode D:

- Voor het gehele meetbereik van 0,01 mg/L tot 0,100 mg/L ClO_3^- wordt chloraat in voldoende mate van chloriet en de anionen die normaal in drinkwater voorkomen gescheiden (tot de concentraties vermeld in tabel 1b).

- In oplossingen die deze anionen tot de aangegeven concentraties bevatten kan het chloraat met een o.a.g. van 0,007 mg/L ClO_3^- bepaald worden. Daarbij is geen monstervoorbehandeling vereist waarmee het nitraatgehalte (50,0 mg/L NO_3^-) door reductie met cadmium wordt verlaagd om de scheiding tussen nitraat en chloraat te verhogen.

- Het is aannemelijk dat er tijdens de analyse van drinkwater met de methode geen chloraat gevormd wordt en dat de waargenomen retentietijd van chloraat karakteristiek voor chloraat is.

- Chloor dat in de vorm van natriumhypochloriet wordt toegepast stoort de chloraatbepaling niet.

De toename van de chloraatconcentratie die na het toevoegen van natriumhypochloriet aan standaardoplossingen en een monster drinkwater wordt gemeten wordt waarschijnlijk veroorzaakt door chloraat dat in de voorraadoplossing met natriumhypochloriet aanwezig is en tijdens het bereiden en/of het bewaren in deze oplossing is gevormd.

Chlorietbepaling met methode D:

- Voor het gehele meetbereik van 0,01 tot 0,100 mg/L ClO_2^- wordt chloriet in voldoende mate van chloraat en de anionen die normaal in drinkwater voorkomen gescheiden (tot de concentraties uit tabel 1b) om de chlorietgehalten met een onderste analysegrens van 0,004 mg/L ClO_2^- te bepalen.

- Het is aannemelijk dat er tijdens de analyse van drinkwater geen chloriet gevormd wordt en dat de waargenomen retentietijd van chloriet karakteristiek voor chloriet is.

- Chloor dat in de vorm van natriumhypochloriet wordt toegepast stoort de bepaling van chloriet niet.

- De bepaling van het gehalte van chloriet in monsters drinkwater dient zo snel mogelijk na de monstername te worden uitgevoerd.

Beperkingen van methode D:

- Het is niet geheel uitgeloten dat de retentietijd van chloriet of chloraat samenvalt met een niet onderzocht anion dat in drinkwater aanwezig is.

- Het kan niet geheel worden uitgesloten dat chloraat of chloriet ontstaat uit niet onderzochte ionen of uit verbindingen die met methode D niet detecteerbaar zijn.

Om bovenvermelde redenen dienen zowel de identiteit als de gemeten gehalten van chloraat en chloriet in drinkwater en van chloraat in de natriumhypochloriet-oplossing bevestigd te worden.

Daartoe wordt de grootst mogelijke zekerheid verkregen met een andere analysemethode dan ionchromatografie die voor het meten van de lage gehalten ontwikkeld moet worden.

6 LITERATUUR

1. Bom CM.

De selectie van methoden voor de bepaling van chloordioxide, chloriet chloraat en chloor.

Bilthoven, 1986, RIVM extern rapport nr. 718502001.

2. Bom CM.

Onderzoek naar en modificatie van methoden voor de gehaltesbepalingen van chloordioxyde en chloriet-ionen in waterige oplossingen.

Bilthoven, 1988 RIVM-onderzoeksrapport no. 718502002.

3. Gordon G, Cooper WJ, Rice RG, Pacey GE.

Methods of Measuring Disinfectant Residuals. In: s.n., Disinfectant Residual Measurent Methods: Journal AWWA s.l., [1988].

4. ISO/TC 147/SC 2/WG 33 N15

Water quality - Determination of dissolved fluoride, chloride, nitrite, orthophosphate, bromide, nitrate, and sulfate in low contaminated water, using liquid chromatography of ions (ion chromatography).

International Organization for Standardization, Berlin, 1990.

5. Sachs L.

Statistische Methoden.

Springer, 4., Neubearb. Aufl.- Berlin, Heidelberg, New York, 1979.

6. Nydahl F.

On the optimum conditions for the reduction of nitrate to nitrite by cadmium.

Talanta: Pergamon Press, 1976 Vol 23, 349 pp.

7. Anonymus.

Anion Micro Membrane Suppressor Instructions.

Dionex Corporation, s.l., 1986 Document No. 032477, revision 03.

8. Anonymus.
Dionex Solutions.
Dionex Corporation, Sunnyvale, okt. 1989, vol. 8, no. 1.
9. Anonymus.
Operator's manual, gradient pump.
Dionex Corporation, s.l., 1987 Document No. 32646-04-05/87 revision 04.
10. Anonymus.
Installation Instructions and Troubleshooting Guide for the Ionpac AS9 Separator Column.
Dionex Corporation, s.l., 1988 Document No. 034104, revision 02.
11. van de Wiel HJ, Bloemen HJTh.
Test procedures and minimum performance requirements to demonstrate equivalency of sulphur dioxide measurement methods for EC compliance monitoring. Environment and quality of life.
Commission of the European Communities, Brussels, Luxembourg, 1987, EUR 11143EN.
12. Peters RJB, van de Meer-Arp KKM, Versteegh JFM.
De bepaling van haloazijnzuren, chloriet en chloraat in drinkwater.
Bilthoven, juni 1990, RIVM-onderzoeksrapport no. 718629007
13. Weiss J, Johnson EL.(ed).
Handbook of Ion Chromatography.
California, Sunnyvale: Dionex Corporation, 1986.
14. Tang T, Gordon G.
Stoichiometry of the Reaction between Chlorite Ion and Hypochlorous Acid at pH 5.
Environ. Sci. Technol., Vol.18 (3) 212-216, 1984.
15. Holleman AF.
Lehrbuch der anorganischen Chemie.
33 ed. Berlin: W. de Gruyter, s. 426, 1985.

16. Anonymus.

Conductivity Detector, Operator's manual

Dionex Corporation s.l., 25 March 1988, Document No. 34012 revision 04.

7 TABELLEN

Tabel 1

Piekhoogten h_i in mm en retentietijden t_R in minuten van chromatogrammen van standaardoplossingen met een concentratie c_i aan ClO_2^- en ClO_3^- van 0, 0,010 en 0,100 mg/L in:

a = gedemineraliseerd water.

b = 150 mg/L Cl^- , 50,0 mg/L NO_3^- , 1,10 mg/L F^- , 1,00 mg/L Br^- , 1,00 mg/L NO_2^- , 1,00 mg/L PO_4^{3-} , 1,00 mg/L SO_4^{2-} , 1,00 mg/L J^- .

$b_1 = b + 0,010 \text{ mg/L } \text{ClO}_2^-$

$b_2 = b + 0,100 \text{ mg/L } \text{ClO}_2^-$

$b_3 = b + 0,010 \text{ mg/L } \text{ClO}_3^-$

$b_4 = b + 0,100 \text{ mg/L } \text{ClO}_3^-$

$c_i \text{ClO}_2^-$						$c_i \text{ClO}_3^-$					
0		0,010		0,100		0		0,010		0,100	
a	b	a	b_3	a	b_4	a	b	a	b_1	a	b_2
$h_i \text{ClO}_2^-$						$h_i \text{ClO}_3^-$					
n.m.	n.m.	4,2	3,9	42,8	41,2	n.m.	n.m.	2,7	1,9	20,1	19,3
n.m.	n.m.	4,0	3,7	42,1	41,9	n.m.	n.m.	2,4	1,9	19,8	19,8
n.m.	n.m.	3,9	3,8	41,5	43,2	n.m.	n.m.	2,2	2,7	19,6	20,2
		3,7	3,9	40,9	42,1			1,9	2,3	19,3	19,6
		3,8	3,8	41,3	42,0			2,1	2,1	19,5	19,8
		4,2	4,1	42,6	42,2			2,6	2,3	20,0	20,2
		4,2	3,8	42,8	41,7			2,7	2,8	20,1	20,1
		4,3	4,3	43,1	40,8			2,8	2,4	20,2	20,1
h_{gem} (mm)		4,04	3,91	42,14	41,89	h_{gem} (mm)		2,43	2,30	19,83	19,89
s	(mm)	0,220	0,196	0,826	0,714	s	(mm)	0,328	0,334	0,328	0,323
n.m.: niet meetbaar						n.m.: niet meetbaar					
$t_R \text{ClO}_2^-$						$t_R \text{ClO}_3^-$					
t_R^{gem} (min)		2,31	2,30	2,32	2,31	t_R^{gem} (min)		6,28	6,26	6,27	6,24
s	(min)	0,024	0,026	0,017	0,021	s	(min)	0,026	0,029	0,045	0,056

Tabel 2

Piekhoogten h_i in mm van chromatogrammen van standaardoplossingen met een concentratie c_i aan ClO_2^- en ClO_3^- variërend tussen 0,005 en 0,200 mg/L. Naast chloriet en chloraat bevatten de oplossingen tevens: 150 mg/L Cl^- , 50,0 mg/L NO_3^- , 1,10 mg/L F^- , 1,00 mg/L Br^- , 1,00 mg/L NO_2^- , 1,00 mg/L PO_4^{3-} , 1,00 mg/L SO_4^{2-} , 1,00 mg/L J^- .

$c_i \text{ClO}_2^- = c_i \text{ClO}_3^-$						$c_i \text{ClO}_3^- = c_i \text{ClO}_2^-$					
0,005	0,010	0,020	0,050	0,100	0,200	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100	0,200
$h_i \text{ClO}_2^-$						$h_i \text{ClO}_3^-$					
1,5	3,9	8,3	19,8	41,2	83,0	1,0	1,9	3,7	10,0	19,3	39,3
2,6	3,7	7,6	20,4	41,9	84,9	1,8	1,9	3,7	11,0	19,8	39,9
2,3	3,8	8,1	21,2	43,2	85,1	1,2	2,7	3,1	9,8	20,2	39,9
2,5	3,9	7,8	20,5	42,1	85,3	0,9	2,3	4,3	10,0	19,6	39,3
2,1	3,8	7,5	18,6	42,0	84,6	1,3	2,1	4,6	10,2	19,8	40,5
1,6	4,1	8,2	18,3	42,2	83,7	1,9	2,3	4,4	8,9	20,2	41,4
2,0	3,8	8,9	18,6	41,7	83,9	1,2	2,8	4,5	9,8	20,1	40,1
2,4	4,3	7,9	19,3	40,8	82,9	1,3	2,4	4,5	8,8	20,1	39,6

Lineaire regressie levert:	Lineaire regressie levert:
$h = 422,47 * c\text{ClO}_2^- - 0,49$	$h = 198,54 * c\text{ClO}_3^- + 0,16$
$r^2 = 0,999214$	$r^2 = 0,998594$

Tabel 3

Resultaten in mg/L van chloriet-/chloraat-metingen in oppervlaktewater verkregen uit drievoudige meting.

	ClO_2^-		ClO_3^-	
	\bar{x}	s	\bar{x}	s
-----	-----	-----	-----	-----
Maas bij Keizersveer 1989-10-12	0,0180	0,0000	0,042	0,001
IJssel bij IJsselbrug (Zwolle) 1989-10-12	0,045	0,002	0,025	0,000
Rijn bij inlaat WRK 1989-10-12	0,040	0,002	0,016	0,001
WRK ongezuiverd 1989-10-10	0,043	0,003	0,016	0,001
WRK voorgezuiverd 1989-04-11	0,058	0,004	0,014	0,001
-----	-----	-----	-----	-----

Tabel 4

Resultaten in mg/L (¹) van chloriet- en chloraat-metingen in drinkwater

Waterleidingbedrijf		ClO ₂ ⁻		ClO ₃ ⁻	
		o.a.g. = 0,004 (²)		o.a.g. = 0,007	
		x	s	x	s
Groningen, de Punt, u.r., (³	1989-12-06	0,0034		n.m.	
		n.m. (⁴	-	n.m.	-
Enschede, Weerselweg, u.r.,	1989-12-06	0,0051		0,019	
		0,0062	0,0008	0,020	0,001
Andijk, u.r.,	1989-12-07	0,063		0,018	
		0,064	0,001	0,015	0,002
Zwolle, Engelse Werk, v.a.k. (⁵	1989-12-06	0,0032		n.m.	
		0,0034	0,0002	n.m.	-
Zwolle, Engelse Werk, u.r.,	1989-12-06	0,0034		n.m.	
		0,0037	0,0002	n.m.	-
Scheveningen, u.r.,	1989-12-07	0,0045		0,0082	
		0,0056	0,0008	0,010	0,001
Monster, u.r.,	1989-12-07	0,0089		0,016	
		0,0105	0,0012	0,012	0,003
Katwijk, u.r.,	1989-12-07	0,0026		0,0070	
		0,0021	0,0004	0,0076	0,0004
Kralingen, u.r.,	1989-12-11	0,0184		0,034	
		0,0193	0,0006	0,036	0,001
H.I. Ambacht, u.r.,	1989-12-12	n.m.		n.m.	
		n.m.	-	n.m.	-
Dordrecht, Baanhoekweg, u.r.,	1989-12-12	0,0152		0,041	
		0,0144	0,0006	0,040	0,001
Lekkerkerk, u.r.,	1989-12-11	n.m.		n.m.	
		n.m.	-	n.m.	-

<vervolg tabel 4>

vervolg tabel 4

Zwijndrecht, u.r.,	1989-12-12	n.m.		0,023	
		n.m.	-	0,022	0,001
Ridderkerk, u.r.,	1989-12-11	n.m.		n.m.	
		n.m.	-	n.m.	-
Beerenplaat, u.r.,	1989-12-12	0,0170		0,034	
		0,0173	0,0002	0,037	0,002
Gouda, C. Rodenhuis, u.r.,	1989-12-11	n.m.		n.m.	
		n.m.	-	n.m.	-
Gouda, Dijklaan, u.r.,	1989-12-11	n.m.		n.m.	
		n.m.	-	n.m.	-

(¹ : afronding conform 2^e concept NPR "afroonden" van het NNI.

(² o.a.g.: onderste analysegrens, bepaald volgens paragraaf 4.2.3

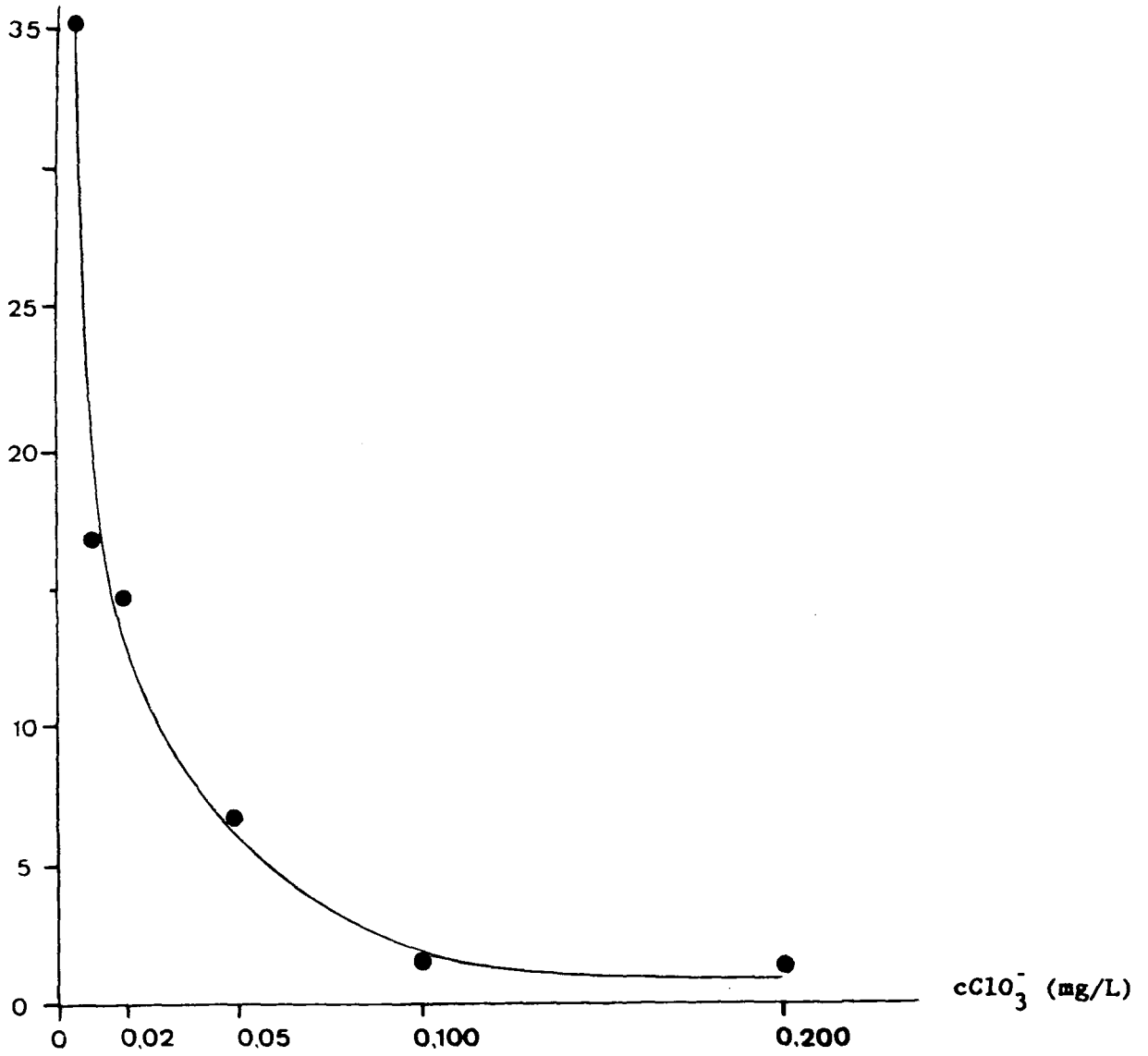
(³ u.r. : uitgang reinwaterkelder.

(⁴ n.m. : niet meetbaar.

(⁵ v.a.k.: voor actief kool.

8 FIGUREN

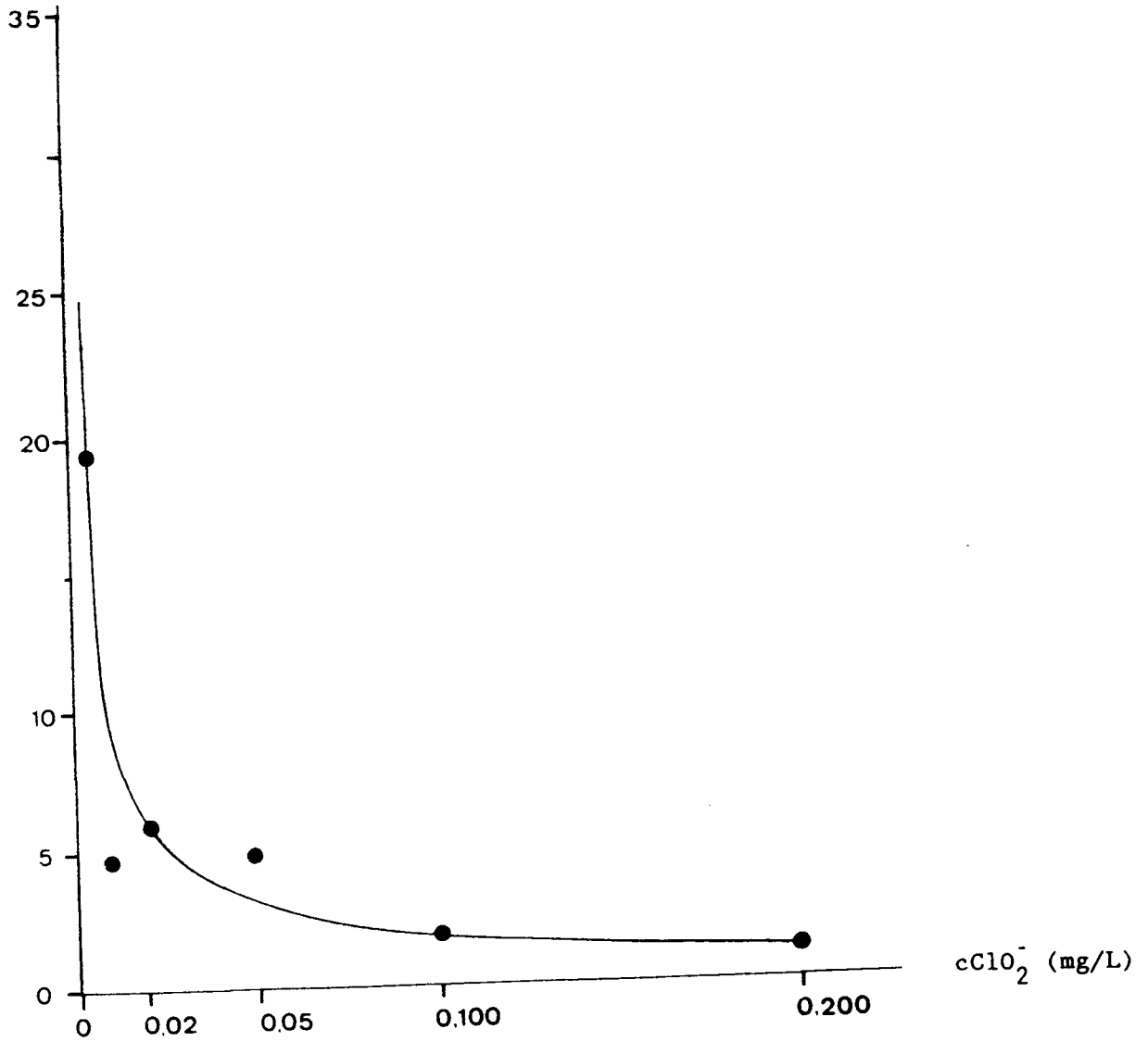
V.C. (%)



Figuur 1

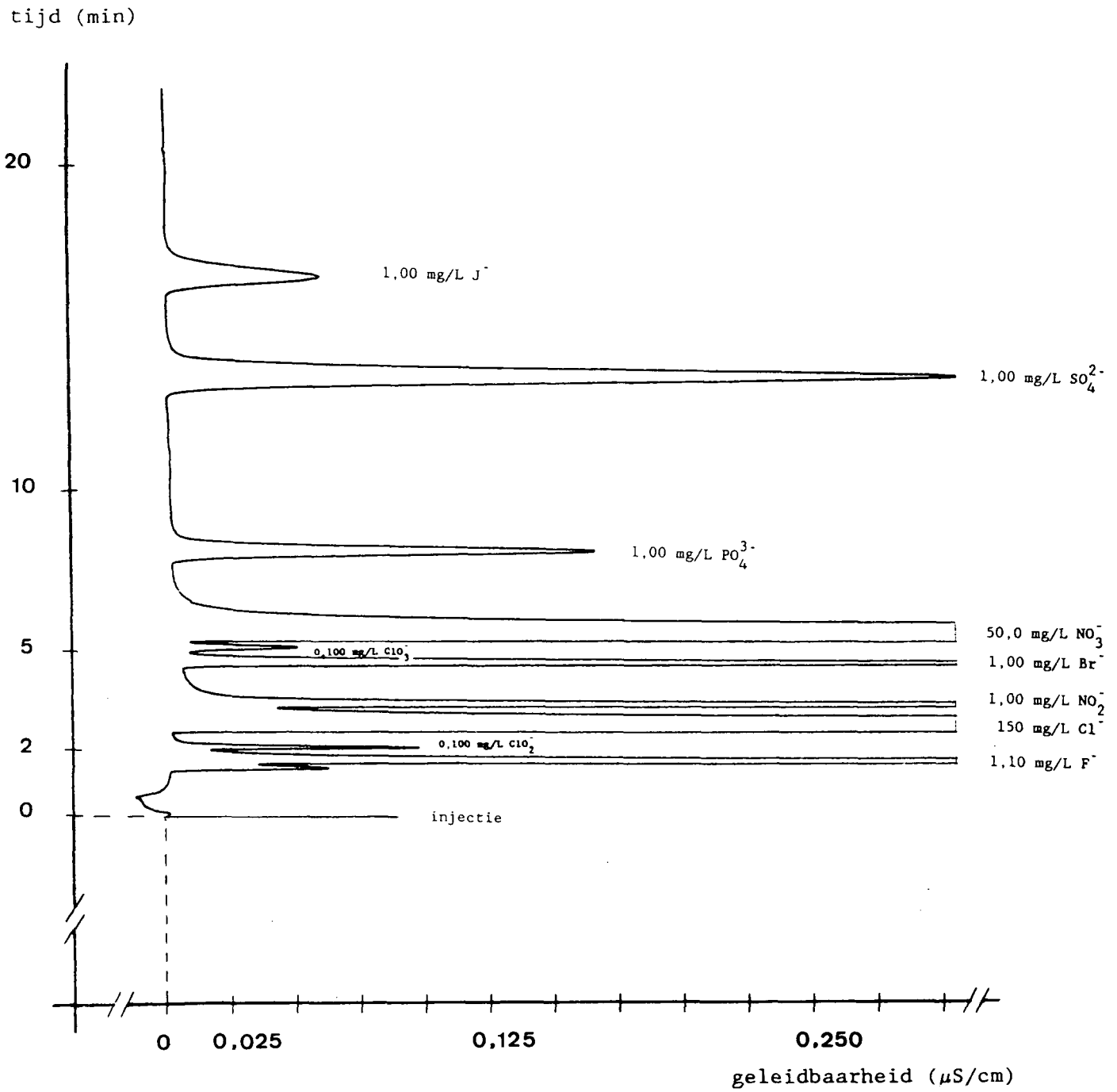
Verband van de variatiecoëfficiënt (V.C.) en de chloraatconcentratie ($c\text{ClO}_3^-$)

V.C. (%)



Figuur 2

Verband van de variatiecoëfficiënt (V.C.) en de chlorietconcentratie (cClO₂⁻)



Figuur 3

Chromatogram van anionen verkregen met methode D.

9 BIJLAGEN

Ionenchromatographische Chlorat- und Chloritbestimmung

B. Baumgartner, P. Egli und U. Bosshart

1. Einleitung

Chlorat (ClO_3^-) entsteht durch Ozonierung von Chlorit (ClO_2^-) und dies durch Reduktion von Chlordioxid (ClO_2). In der vorliegenden Arbeit wird eine neue ionenchromatographische Methode zur Bestimmung von Chlorat im sub-mg/l-Bereich beschrieben. Weiter werden die Detektionslimiten von Chlorat und Chlorit, das Separationsvermögens zwischen Chlorat und Nitrat (mit und ohne Reduktion an Cadmium) untersucht. Weiter wurde die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse für Chlorat, Chlorit und Nitrat sowie der Einfluss von Cadmium auf die Chlorat- und Chloritanalyse untersucht.

2. Methode

Zur Anionenanalyse wurde ein Ionenchromatograph (Dionex Ion Chromatograph 16) verwendet. Als Trennsäule diente eine Fust-Runsäule (AS-3). Zum Schutz der Trennsäule wurde eine Vorsäule (HPIC AG-3), eine Metall-Trapsäule (HPIC MT-1) und bei hoher Belastung mit Huminstoffen eine "Mobil-Phase-Säule vorgeschaltet. Für den Kationenaustausch wurde eine Fiberglas- Suppressorsäule (Sarasin, Basel) verwendet. Als Eluent wurde ein $\text{NaHCO}_3 / \text{Na}_2\text{CO}_3$ - Puffer (0.15 g/l und 0.25 g/l) eingesetzt.

Abb. 1 zeigt das Chromatogramm verschiedener Anionen.

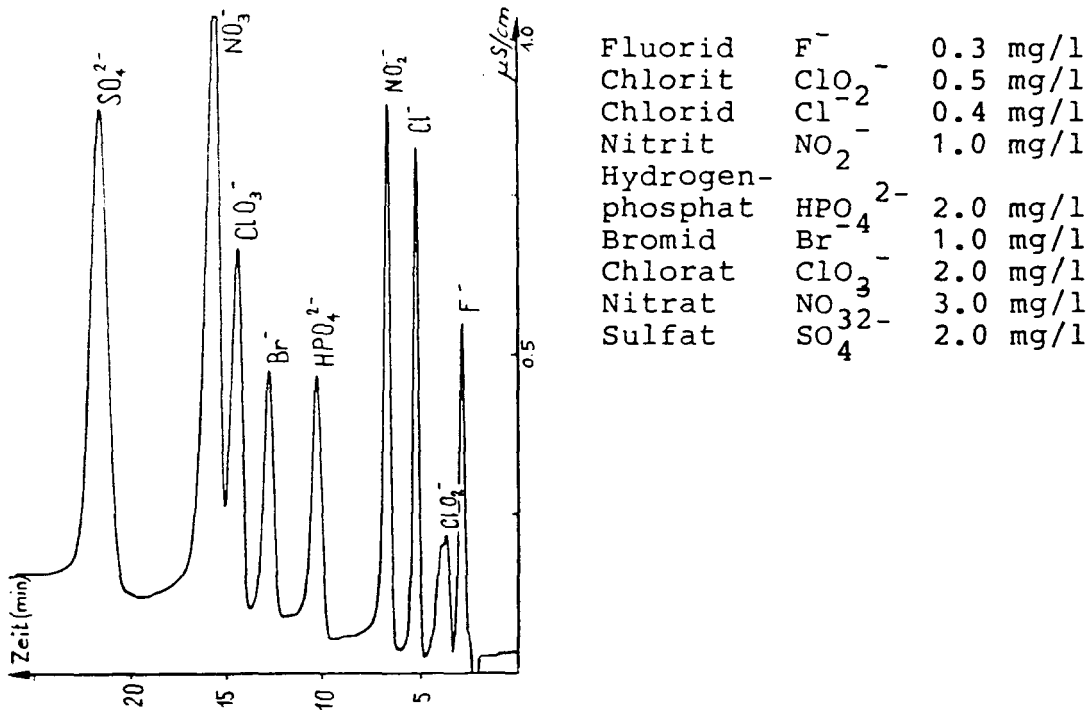


Abb. 1: Chromatogramm der Anionenstandardlsg. Fullscale 10, Papiervorschub 0.5 cm/min., Analysedauer 24 Minuten, Eluent $\text{NaHCO}_3 / \text{Na}_2\text{CO}_3$ (0.15 g/l resp. 0.25 g/l)

3. Resultate

3.1. Dedektionslimiten für Chlorat und für Chlorit

Die Dedektionslimite liegt für Chlorat und Chlorit bei 20 ug/l (Abb. 2)

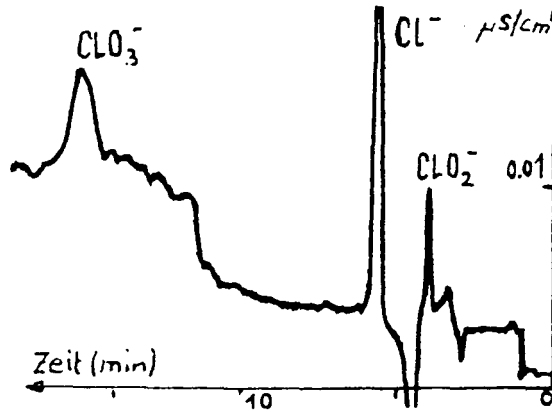


Abb. 2: Chromatogramm für 20 ug/l Chlorat und für 20 ug/l Chlorit, Fullscale 1

3.2. Trennleistung des Ionenchromatographen für Chlorat und Nitrat ohne Reduktion an Cadmium

Da die Chlorat- und Nitratpeaks ionenchromatografisch schlecht getrennt werden und kurz nacheinander erscheinen, können bei hohen Nitratkonzentrationen kleine Chloratkonzentrationen nicht mehr ausgewertet werden. Tabelle 1 zeigt die Detektionslimiten für Chlorat bei verschiedenen Nitratkonzentrationen.

Tabelle 1: Nachweisgrenzen von Chlorat bei 5, 10 und 40 mg/l Nitrat, ohne Reduktion an Cadmium.

Versuch	Nitrat- Konz. mg/l	Chlorat- Konz. mg/l
1	5	0.25
2	10	0.25
3	40	6.50

3.3. Trennleistung zwischen Chlorat und Nitrat nach Reduktion an Cadmium

Wird das Nitrat der zu analysierenden Probe zuerst mit einer Cadmium-Säule reduziert (Cadmium reduziert Nitrat zu Nitrit) lassen sich auch geringe Chloratkonzentrationen nachweisen, da Chlorat an Cadmium weder zu Chlorid noch zu Chlorit reduziert wird. (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2: Nachweisgrenze von Chlorat bei 40 mg/l Nitrat nach Reduktion an Cadmium

Versuch	vor Reduktion		nach Reduktion	
	Nitrat mg/l	Chlorat mg/l	Nitrat mg/l	Chlorat mg/l
1	0.0 0%	0.025 100%	0.0 0%	0.025 100%
2	40.0 100%	n.n. 0%	0.040 0.1%	0.025 100%

Abbildung 3 zeigt das entsprechende Chromatogramm

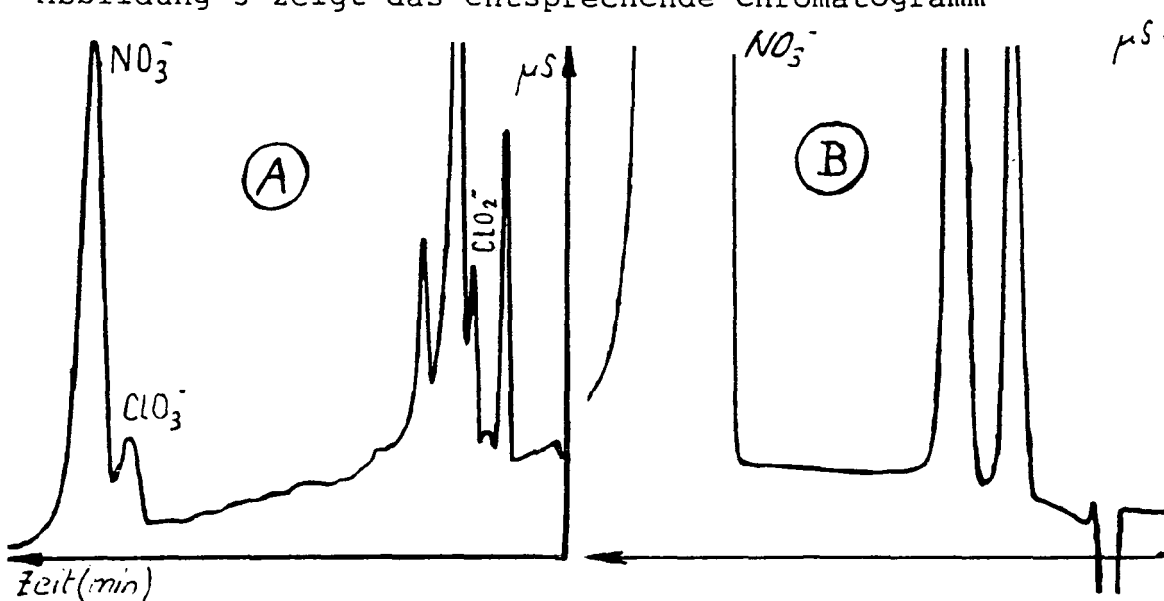


Abb. 3: Chlorat (25 ug/l) neben Nitrat (40 mg/l) mit (A) und ohne (B) Reduktion an Cadmium

3.4. Reproduzierbarkeitsversuche mit Chlorat, Chlorit und Nitrat

Um die Reproduzierbarkeit des Ionenchromatografen für Chlorat, Chlorit und Nitrat zu ermitteln, wurden 3 Messungen mit Chlorat, Chlorit (je 100 ug/l) und Nitrat (400 ug/l) durchgeführt. Tabelle 3 zeigt die einzelnen Messergebnisse sowie die Mittelwerte mit Standardabweichung

Tabelle 3: Reproduzierbarkeit der Chlorat-, Chlorit- und Nitrat-Messungen.

Versuch	Chlorat- Konz. ug/l	Chlorit- Konz. ug/l	Nitrat- Konz. ug/l
1	107.5	83.33	490.6
2	108.0	83.33	483.5
3	109.0	82.00	476.0
	108.2 ± 0.8	82.8 ± 0.8	483 ± 7

3.5. Einfluss des Cadmiums auf die Chlorat- und die Chloritkonzentration

- Chlorat: Die Peakhöhe und die Retentionszeit werden durch die Cadmiumbehandlung nicht beeinflusst. Chlorat wird an Cadmium nicht reduziert.
- Chlorit: Die Peakhöhe wird vergrößert und die Retentionszeit um ca. 1 Min. verkürzt. Aus diesen Gründen wird die Unterscheidbarkeit zwischen dem Hydrogencarbonat- und dem Chloritpeak erschwert.

4. ARBEITSVORSCHRIFT CHLORATBESTIMMUNG

Die Chloratbestimmung mit einem Ionenchromatograf ist im Bereich zwischen 0.02 mg ClO_3^- /l bis 30 mg/l möglich. Eine Analyse dauert ca. 25 min. Die Methode wäre prinzipiell automatisierbar. Mit einem Integrator kann die Datenauswertung an EDV angeschlossen werden.

4.1. Experimentelles

Herstellen der Cadmiumsäule

- Zinkstab in eine 1 N CdSO_4 - Lösung stellen. Cadmiumschwamm von Zinkstab entfernen und mit Stabmixer in 200 ml H_2O zerkleinern (möglichst homogene Kornverteilung, nicht zu feine Körner). 4 ml konz Salpetersäure zufügen und Wasser dekantieren. 15 ml 50 %-ige Salpetersäure zugeben und eine halbe Stunde stehen lassen, gelegentlich kräftig schütteln. Wasser dekantieren und mit destilliertem Wasser gut waschen, - Luftkontakt vermeiden. Cadmiumionen im dekantierten Wasser können basisch als Carbonate (CdCO_3) oder sauer als Cadmiumsulfide (CdS) gefällt werden.

Die Körner werden in eine Chromatografiesäule (10 mm Durchmesser, Länge 20 - 25 cm) gefüllt, deren Ausgang vorher mit Glaswolle verstopft worden ist. Die Höhe der Cd-Füllung soll mindestens 7 cm betragen. Cadmiumsäule mit doppeltem Volumen 0.1 N HCl aktivieren und mit entsprechendem Volumen Bidest und Probelösung spülen. Tropfgeschwindigkeit ca. 1 Tropfen / sec. Lässt die Aktivität der Säule nach, muss sie mit 0.1 N HCl regeneriert werden. Die Säule darf nicht trockenlaufen und muss unbenutzt unter Wasser oder in 0.1 N HCl aufbewahrt werden.

Vorbereitung der Proben

- Alle Proben müssen filtriert werden (0.45 um Filter, Millipore). Nachher wird an einer Cadmiumsäule das störende Nitrat zu Nitrit reduziert (dies ist notwendig, wenn Nitrat im Verhältnis zu Chlorat in grösseren Konzentrationen vorliegt, vgl. oben). Der erste Teil der ClO_3^- -Probe (das Volumen der Cd-Säule) wird verworfen, der zweite Teil der Probe (minimal 5 ml) wird zur Analyse benutzt. Die Tropfgeschwindigkeit soll zwischen 1 und 2 Tropfen pro Sekunde liegen.

Bestimmung

- Minimal 1.5 ml der vorbereiteten Proben werden in den Ionenchromatograf (DIONEX 16) eingespritzt. Als Elutionsmittel wird ein Carbonatpuffer (0.25 g/l Na₂CO₃ und 0.15 g/l NaHCO₃) benützt. Die Fliessgeschwindigkeit (Flöwrate) beträgt 22% (entspr. 1.85 ml/min; am Motor mit Mikrometerschraube einstellen). Zur Trennung wird eine Vorsäule (HPIC AG-3 Sarasin, Basel) und eine Trennsäule (HPIC AS-3, Sarasin Basel) verwendet. Zusätzlich muss wegen der Cadmiumkonzentrationen der Proben eine Metall-Trap-column (MT-1, Sarasin, Basel) und bei hoher Belastung mit Huminstoffen eine Mobil-Phase Säule (HPIC NG-1 Sarasin, Basel) vorgeschaltet werden. Die Regeneration der Fiberglas-Suppressorsäule erfolgt kontinuierlich mit Schwefelsäure (3 ml H₂SO₄ konz. pro 4 l Bidest).

Bemerkungen

- Prinzipiell können mit dieser Methode- ohne Reduktion an Cadmium- alle Anionen bestimmt werden. In der beschriebenen Arbeitsvorschrift wurden die Bedingungen so gewählt, dass Chlorat durch keine anderen Anionen gestört wird.

Berechnung der Chloratkonzentration

1. Standardgemisch zur Bestimmung der Peakhöhe muss täglich durchgeführt werden.

$$\text{mg ClO}_3^- / \text{l} = \frac{2 \times \text{FS}_P \times \text{PH}_P}{\text{FS}_{\text{STD}} \times \text{PH}_{\text{STD}}}$$

- FS = Abschwächungsfaktor der Probe
- FS^P = (Abschwächungsfaktor) des Standards
- PH^{STD} = (Peakhöhe) der Probe (in mm)
- PH^P_{STD} = Peakhöhe des Standards /in mm)

5. Bedienung des Dionex-Ionenchromatographen

5.1. Kontrollen

- Ist noch Eluent in der Vorratsflasche
- Ist der Säurebehälter gefüllt

5.2. Inbetriebnahme des Dionex

- Power einschalten
- Beachten auf welchem System (1 oder 2) der Dionex laufen soll, entsprechend Schalter "Pump 1" oder "Pump 2" auf "on" stellen.
- Druck auf dem Manometer kontrollieren (zwischen 400 und 500, auf keinen Fall über 500). Den Druck mit dem Hubraum (Mkrometerschraube) an der Pumpe einstellen (ca. 22).
- Säurequetschhahn öffnen
- Mode-Schalter auf "lin" stellen
- Systemkippschalter auf Eluent (E1) stellen
- Warten bis die Leitfähigkeitsanzeige (spez. Conductance) sinkt, solange warten bis der Zeiger

stabil ist.

- Gewünschte Abschwächung wählen (Fullscale).
- Mit "off-set-Potentiometer" Nullpunkt einstellen (ca.800).
- Schreiber einschalten ($v = 0.5$ cm/Min.).
- Beim Einspritzen muss der Kippschalter (neben dem Einspritzloch) auf "Load" stehen. Nach dem Einspritzen wird der Kippschalter auf "Injekt" gestellt und sogleich der Markerknopf gedrückt. Während der Analyse bleibt der Kippschalter auf "Injekt"

5.3 Abstellen des Ionenchromatographen

- Säurequetschhahn schliessen
- Pumpe abstellen, Schalter Pump 1 oder 2 auf "off"
- Mode auf Zero
- Schreiber abstellen

5.4 Reinigen der Chromatografiesäulen

Die Reinigung sollte erfolgen, wenn die Trennleistung nachlässt, jedoch spätestens nach ca. 30 - 50 Proben. Gereinigt werden die Vorsäule, die Metal-Trap- und die Huminstoffsäulen.

- Die Säulen müssen vom Fiberglas-Suppressor abgekoppelt werden. Die Trennsäulen sollten zur Schonung so wenig wie möglich gereinigt werden. Die Reinigung erfolgt dann in folgender Weise:
- 10 Min. 0.1 N Natriumtartrat (zur Entfernung der Metalle)
- 10 Min. Bidest
- 10 Min. Methanol-Wassergemisch im Verhältnis 1:10 (maximal 20 % Methanol, zur Entfernung der Huminstoffe)
- 10 Min. Bidest
- 15 Min. 0.1 N Na_2SO_4
- 15 Min. 0.1 N Na_2CO_3
- Eluent

Die Reinigung der Trennsäulen (AG-3 oder AS-3) mit Natriumtartrat und mit dem Methanol-Wassergemisch sollte nur in absolut notwendigen Fällen durchgeführt werden.


Bijlage II

Instelling van: Conductivity detector module type: Dionex CDM,
en recorder type: Kipp & Zn., BD 8

Instelling van: conductivity detector

Temperature compensation: 1.7 % / °C

De instelling werd verkregen door middel van twee potentiometers, waarvan de potentiometer gemerkt met: "Temp" in positie 1 en de potentiometer gemerkt met: "Comp" in positie 7 geplaatst werd.

Cell adjust potentiometer, stand: 

De instelling werd door justering van de potentiometer verkregen:

- nadat een oplossing met 0,001 mol/L KCl bij een snelheid van 8,0 mL/min gedurende 2 minuten door de cel stroomde en
- totdat op de conductivity-display (aan de voorzijde van de CDM) een geleidbaarheid (conductivity) van $147 \pm 2 \mu\text{S}$ werd afgelezen.

Range: (Power up setting): 30 μS , switch setting: 7.

Output Range: (voorzijde van de CDM): 1 μS Full scale.

Filter time: no filter; dip-switch SW-2, positions switch no. 1 and 2: down (toward the front of the panel of the CDM).

Percentage of Offset: 10% offset, dip-switch SW-2, positions switch no. 6, 7 en 8: down (toward the front of the panel of the CDM).

Recorder Full Scale

Voltage: 1000 mV, position 1.

Instelling van: recorder.

Ingangsspanning: 500 mV.

Papiersnelheid: 5 mm/min.

Een voorschrift voor het kalibreren van de celconstante van de geleidbaarheidscel en het justeren van de schakelaars en potentiometers wordt gegeven in de operator's manual van de conductivity detector (16).