

NN31545.1868

ICW nota 1868  
mei 1988

**BIBLIOTHEEK  
STARINGGEBOUW**



nota

—instituut voor cultuurtechniek en waterhuishouding, wageningen—

FOTOMETRISCHE BEPALING VAN HET GEHALTE AAN  
ALUMINIUM BIJ HOGE IJZERCONCENTRATIES

P. Bouter

1 NOV. 1989



Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatie-  
middelen, dus geen officiële publikaties.

Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een  
eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende  
discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen  
de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek  
nog niet is afgesloten.

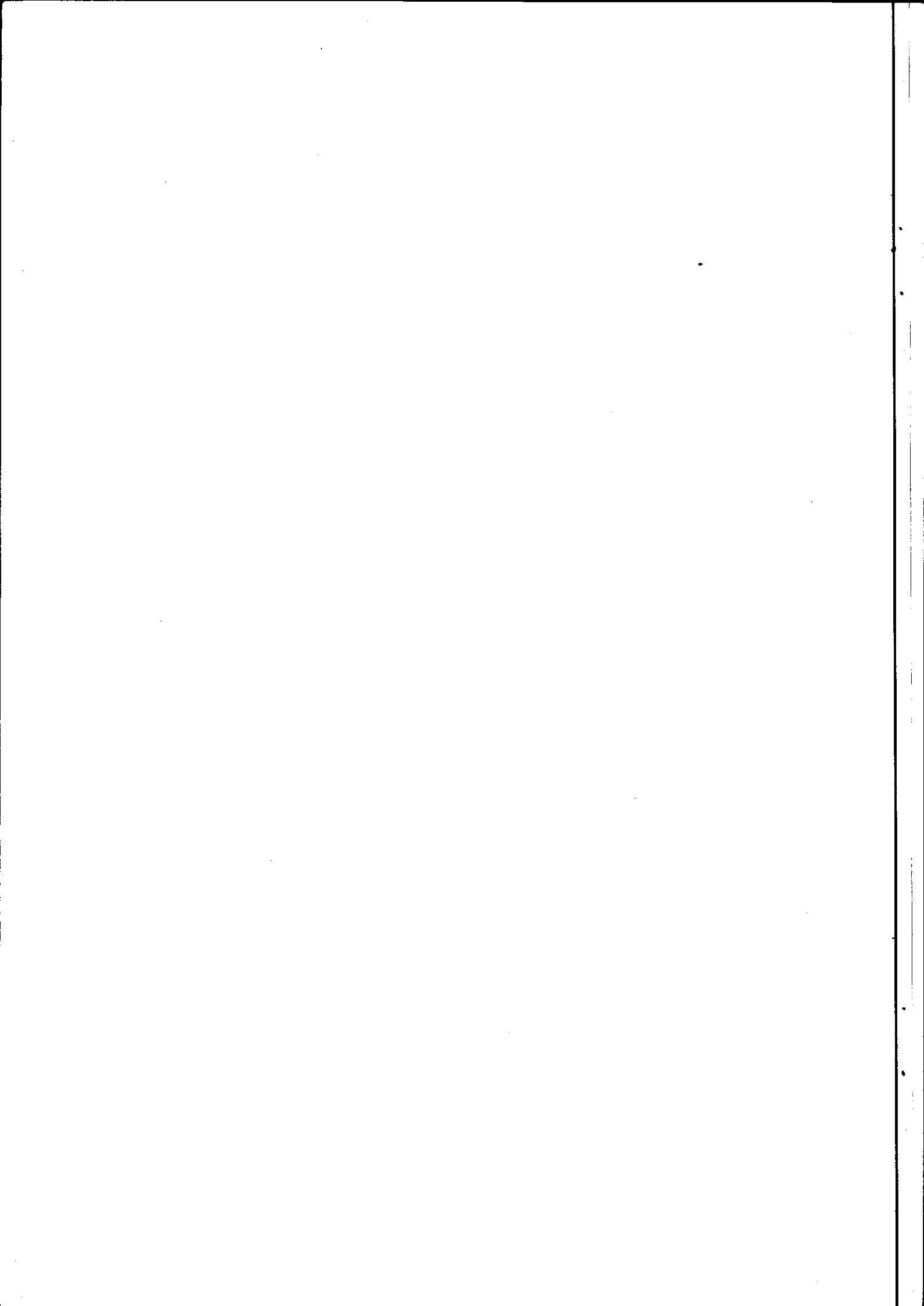
Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut  
in aanmerking

JSN 502677 \*



I N H O U D

	blz
1. INLEIDING	1
2. THEORIE	2
3. METHODE NEN 6478	3
3.1. Toepassing	3
3.2. Reagentia	3
3.3. Materiaal en apparaten	4
3.4. Analysemonster	4
3.5. Werkwijze	4
3.6. Berekening	5
4. RESULTATEN EN DISCUSSIE	6
4.1. Invloed pH	6
4.2. Invloed van de ijzerstoring	6
4.3. Correctie-methode door meting bij 2 golflengten	7
4.3.1. Aluminium-pyrocathocolviolet en ijzer-pyrochathecolviolet	7
4.3.2. Aluminium-pyrocathocolviolet en ijzer-fenanthroline	8
5. CONCLUSIE/AANBEVELINGEN	9
6. LITERATUUR	11



## 1. INLEIDING

In verband met het kateklei project (acid sulphate soils) bleek er behoefte aan een methode voor de bepaling van Aluminium in aanwezigheid van hoge ijzerconcentraties.

In kateklei kunnen zodanig extreme omstandigheden optreden (pH 2 à 3) dat het bodemvocht zeer hoge concentraties aan ijzer en aluminium kan bevatten.

Normaal geeft dit geen problemen daar de metingen van Al en Fe elkaar niet storen op de AAS (acetyleen/lachgas) en ICP/AES.

Daar deze apparatuur in Kalimantan, Indonesie niet aanwezig is of in ieder geval niet voldoende uitgerust is, dient de spectrofotometrische methode te worden gebruikt. Nadeel hiervan is dus dat bij deze methode ijzer kan storen. Door hier in voldoende mate rekening mee te houden kunnen toch nog betrouwbare aluminium-gehalten worden gemeten. In deze nota zijn de randvoorwaarden voor betrouwbare metingen beschreven.

Bij het onderzoek is uitgegaan van bestaande methoden:

- NEN-norm 6478, 1973.
- volgens Begheijn, 1980.
- volgens Bartlett et al, 1987.

## 2. THEORIE

De NEN 6478 is gebaseerd op de complexvormende reactie tussen Aluminium en pyrocathecolviolet (fig. 1). Het stabiele complex heeft een extinctie-optimum bij 585 nm (roodvioletten kleur).

De kleurintensiteit is zeer pH-gevoelig (optimum bij pH 6.2) hetgeen de reden is van het toevoegen van de hexaminebufferoplossing.

Daar ijzerionen een gelijkende structuur als aluminiumionen hebben, reageren deze ook met cathecol en veroorzaken een positieve storing, dat wil zeggen men meet een te hoge Aluminium-concentratie.

Dit wordt opgelost door ijzer weg te vangen door middel van een complexvormende reactie met 1,10-fenanthroline (fig. 2). Hieraan vooraf gaat eerst een reductie van het ijzer naar  $(Fe^{2+})$  een stabielere complex vormt dan  $(Fe^{3+})$ .

Beide complexerende reagentia dienen in overmaat aanwezig te zijn om verzekerd te wezen van een volledige reactie.

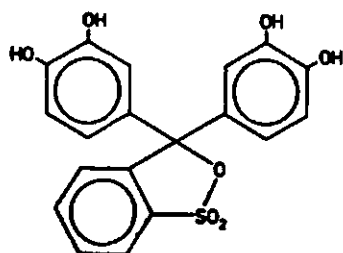


Fig. 1. Structuurformule van pyrocathecolviolet

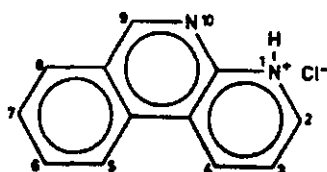


Fig. 2. Structuurformule van 1,10-fenanthroline

### 3. METHODE NEN 6478

Hieronder is de aangepaste NEN 6478 beschreven. De enkele kleine details waarin deze afwijkt van het origineel zijn overgenomen uit de methode volgens Begheijn.

#### 3.1. Toepassing

De norm is toepasbaar voor Aluminiumgehalten boven de 0.01 mg/l. Met deze methode wordt slechts aluminium gemeten dat bij pH 1.5 in opgeloste vorm aanwezig is.

#### 3.2. Reagentia

-zoutzuur (HCl) 5 N

-zoutzuur (HCl) 0.1 N

-1,10-fenantroline/hydroxylammoniumchloride-oplossing

Los 50 + 0.5 g hydroxylammoniumchloride op in circa 400 ml demi. Voeg aan de verkregen oplossing 0.5 + 0.005 g 1,10-fenantrolinehydrochloride toe. Los op, verdun in een maatkolf van 500 ml, vul aan en meng. De oplossing mag lichtroze gekleurd zijn.

In een polytheenfles is de oplossing ten minste 2 maanden houdbaar.

-Pyrocathecolvioletoplossing

Los 0.075 + 0.001 g pyrocathecolviolet op in ongeveer 15 ml demi, verdun in een maatkolf van 200 ml, vul aan en meng.

De oplossing is ten minste 2 maanden houdbaar mits bewaard in pyrexglas.

-Hexamethyleentetramine-bufferoplossing

Los 150 + 0.5 g hexamine op in ongeveer 350 ml demi. Meng en stel de oplossing met behulp van ijsazijn op pH 6.5. De oplossing is ten minste 2 maanden houdbaar, mits bewaard in een polytheenfles en direct afgesloten van de buitenlucht.

-Aluminium stamoplossing, Al-gehalte 0.5 g/l

Los 8.79 g kaliumaluminiumsulfaat ( $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ ) op in water, voeg 20 ml zoutzuur (geconc.) toe, vul in een maatkolf aan tot 1 liter en meng.

-Standaardaluminiumoplossing, Al-gehalte 5 mg/l

Pipetteer 10 ml van de aluminiumstamoplossing in een maatkolf van 1 liter, voeg 20 ml 5 N zoutzuur toe, vul aan en meng.

Deze oplossing moet elke dag vers worden bereid.

-Verdunde standaardaluminiumoplossing, Al-gehalte 0.5 mg/l.

Pipetteer 10 ml van de standaard oplossing in een maatkolf van 100 ml voeg 2 ml 5 N zoutzuur toe, vul aan en meng. Deze oplossing moet dagelijks vers bereid worden.

### 3.3. Materiaal en apparaten

Een spectrofotometer geschikt voor meting bij 585 nm en een cuvet van 10.0 mm weglengte.

Polytheen maatkolven van 50 ml.

### 3.4. Analysemonster

Ga uit van een hoeveelheid ( $V_0$ ) analysemonster van ten hoogste 35 ml dat niet meer dan 20  $\mu\text{g}$  Aluminium en/of 70  $\mu\text{g}$  IJzer bevat.

Stel voor de meting het analyse monster met behulp van ijsazijn of natronloog op pH 6.2.

### 3.5. Werkwijze

Breng het analysemonster in een polyethyleen maatkolf van 50 ml en voeg daaraan een hoeveelheid 0.01  $V_0$  5 N zoutzuur toe.

Voeg achtereenvolgens toe 1 ml fenanthroline-oplossing, 2 ml pyrocathecolvioletopl. en 10 ml hexaminebuffer. Meng na elke toevoeging en vul aan met 0.1 N zoutzuur. Stel met behulp van ijsazijn of natronloog de pH op 6.2.

Bepaal na circa 30 minuten na toevoegen de Extinctie  $A(x)$  van deze oplossing bij 585 nm ten opzichte van water. Voer tevens een blanco-bepaling uit door een hoeveelheid water op dezelfde wijze te behandelen als het analysemonster en meet de extinctie  $A(0)$ . Bereken de gecorrigeerde extinctie uit  $A'(x) = A(x) - A(0)$ .



Stel een kalibratie grafiek op door uit te gaan van een aantal oplossingen met bekend aluminiumgehalte bereid met de standaardaluminiumoplossing. De kalibratiegrafiek heeft een lineair verloop tussen 0.3 en 20  $\mu\text{g}$  Al in het analysemonster.

### 3.6. Berekening

Bereken het gehalte aan aluminium met de formule:

$$G(\text{Al}) = b/V_0$$

waarin:  $G(\text{Al})$  = het gehalte aan aluminium in het monster in  $\mu\text{g}/\text{l}$   
 $b$  = hoeveelheid Al, die volgens de grafiek overeenkomt met de gecorrigeerde extinctie  $A'(x)$ ; in  $\mu\text{g}$   
 $V_0$  = de gepipetteerde hoeveelheid monster in l

#### 4. RESULTATEN EN DISCUSSIE

##### 4.1. Invloed pH

Daar de kleuring van het Al-pyrocathecolviolet complex zeer pH-gevoelig is (DOUGAN AND WILSON, 1974), is de bufferoplossing gedeeltelijk aangepast. Na dezelfde hoeveelheid hexamine als in het voorschrift te hebben opgelost, werd de oplossing met behulp van ijszijn op pH 6.3 gesteld (Tabel 3 en 4). Tevens werden alle analyse-monsters voorbepaling op de spectrofotometer exact op pH 6.2 gesteld met behulp van Natronloog.

##### 4.2. Invloed van de ijzerstoring

Pyrocathecolviolet complexeert niet alleen met Al maar tevens met Fe. Daar in kattenklei hoge Fe-concentraties te verwachten zijn moet deze storing weggenomen worden. In het NEN-voorschrift wordt dit bereikt door IJzer voor zover nodig eerst te reduceren met hydroxylammoniumchloride en daarna te complexeren met fenanthroline. In het NEN-voorschrift is boven de 70  $\mu\text{g}$  de fenanthroline hoeveelheid de beperkende factor, dat wil zeggen hierboven is weer ijzer aanwezig dat met pyrocathecolviolet reageert. Verhoging van de fenanthroline-concentratie is beperkt daar bij hoge concentraties van het Fe-fenanthroline complex de brede extinctie-pek hiervan (510 nm) de pek van het Al-cathecol complex (585 nm) overschaduwet (fig. 3).

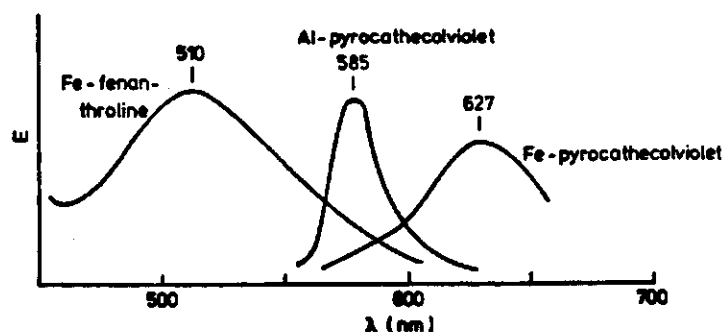


Fig. 3. Extinctiekaracteristieken van de complexen

#### 4.3. Correctie-methoden door meting bij 2 golflengten

De correctie methode is gebaseerd op meting van de extinctie bij 2 golflengten. Door niet alleen te meten bij het extinctie-optimum van het te bepalen complex, maar tevens bij het optimum van de storing kan via een standaardreeks een correctiefactor berekend worden. De gecorrigeerde waarden worden gevonden door de ruwe gegevens te vermenigvuldigen met de factor A. Hierbij is A gelijk aan:

$$f(X5-X6)/X5.$$

X5 = extinctie bij optimum te bepalen complex

X6 = extinctie bij optimum van de storing

f = concentratie-afhankelijkheidsfactor; berekend uit standaardreeks.

##### 4.3.1. Aluminium-pyrocathecolviolet en IJzer-pyrocathecolviolet

De correctiemethode genoemd door BARTLETT et al, 1987, met behulp van een dubbele meting geeft soortgelijke problemen.

Hierbij werd de fenanthroline/hydroxylammoniumchloride oplossing niet toegevoegd met als gevolg dat cathecol met Al en met Fe complexeert. Hiervoor werd een correctie-factor bepaald door tevens te meten bij het extinctie-optimum van het Fe-cathecol complex (627 nm).

Tevens werd de pyrocathecolviolet concentratie verhoogd, daar dit anders een beperkende factor zou zijn en er verdringingsprocessen zouden kunnen optreden.

Een ijzerhoeveelheid van 70 µg geeft echter reeds een extinctie van circa 1.000, waarboven de lineairiteit niet meer opgaat (tabel 1).

Voor hogere ijzergehalten kan niet worden gecorrigeerd en dus is deze correctie geen verbetering t.o.v. de NEN 6478.

Tabel 1. Correctie methode volgens Bartlett et al.  
Extinctie bij 585 nm.

Al (µg)	0.0	2.5	5.0	10.0	20.0
Fe (µg)					
0.0	0.000	0.092	0.170	0.332	0.643
14.0	0.368	0.418	0.468	0.555	0.856
70.0	0.920	0.902	0.910	1.010	1.073
210.0	1.080	1.002	1.142	1.032	1.104

## 4.3.2. Aluminium-pyrocathecolviolet en IJzer-fenanthroline

Tevens is gepoogd een correctie-factor te berekenen voor de beïnvloeding van het Fe-fenanthroline complex op de Al-cathecol piek. Hierbij werd de fenanthroline concentratie zodanig verhoogd ten oopzichte van NEN dat er zeker van uitgegaan kan worden dat al het ijzer gecomplexeerd is, ook tot circa 350  $\mu\text{g}$ .

Hierna werd gemeten bij 585 en bij 510 nm. Bij 510 nm ligt namelijk het extinctie optimum van het IJzer-Fenanthroline complex.

Hoge concentraties van het Fe-fenanthroline blijken echter de basislijn te beïnvloeden en tevens was er geen verband in de extinctie bij 510 nm en de storing bij 585 nm, vooral bij lagere Aluminiumconcentraties (zie tabel 2). Bovendien ligt het pH-optimum van het Fe-fenanthroline complex bij pH 3.5. Een meting bij pH 6.2 komt dus niet ten goede aan de stabiliteit van de methode.

Tabel 2. Correctie methode door meting bij 510 en 585 nm.  
Extinctie bij 585 nm.

Al ( $\mu\text{g}$ )	0.0	2.5	5.0	10.0	20.0
Fe ( $\mu\text{g}$ )					
0.0	0.000	0.080	0.130	0.150	0.618
14.0	-0.010	0.092	0.140	0.266	0.640
70.0	-0.006	0.016	0.224	0.252	0.654
140.0	-0.070	-0.030	0.274	0.250	0.543
280.0	-0.063	-0.003	0.292	0.260	0.650

## 5. CONCLUSIE/AANBEVELINGEN

Het blijkt uit al deze gegevens dat de Al-bepaling een complexe en instabiele methode is. Oorzaken hiervan zijn de pH-gevoeligheid en de gelijkende eigenschappen van de Fe- en Al-ionen waardoor beide ionen in principe met beide complexerende stoffen kunnen reageren.

Concluderend blijft de NEN-norm de meest acceptabele methode (tabel 3 en fig. 4).

De norm van 70  $\mu\text{g}$  is een uiterste grens voor de absolute hoeveelheid ijzer in het te pipetteren volume, zeker bij hogere Al-concentratie. Het is dus aan te bevelen om in de gegeven situatie eerst de Fe-concentratie in een monster te bepalen met de AAS en de te pipetteren hoeveelheid hierna af te stemmen op de 70  $\mu\text{g}$ .

Dit heeft echter tot gevolg dat de te pipetteren volumes zo klein kunnen worden dat lage Al-concentratie niet meer te meten zijn.

Over het algemeen zullen zich niet al teveel problemen voordoen daar de Al- en Fe-concentraties meestal met gelijke tred oplopen (zie: DATA HASIL ANALISA, 1987/1988).

Tabel 3. NEN-norm 6478; niet pH gecorrigeerd.  
Extinctie bij 585 nm

Al ( $\mu\text{g}$ )	0.0	2.5	5.0	10.0	20.0
Fe ( $\mu\text{g}$ )					
0.0	0.000	0.023	0.092	0.340	0.604
14.0	0.004	0.072	0.105	0.335	0.612
28.0	0.020	0.055	0.145	0.390	0.502
140.0	0.030	0.127	0.190	0.360	0.784
280.0	0.024	0.560	0.760	0.864	1.031

Tabel 4. NEN-norm 6478; pH gecorrigeerd.  
Extinctie bij 585 nm.

Al ( $\mu\text{g}$ )	0.0	2.5	5.0	10.0	20.0
Fe ( $\mu\text{g}$ )					
0.0	0.000	0.092	0.194	0.379	0.786
14.0	0.000	0.090	0.191	0.368	0.647
70.0	0.012	0.098	0.196	0.302	0.586
140.0	0.034	0.160	0.250	0.332	0.824
280.0	0.181	0.484	0.784	0.860	1.090

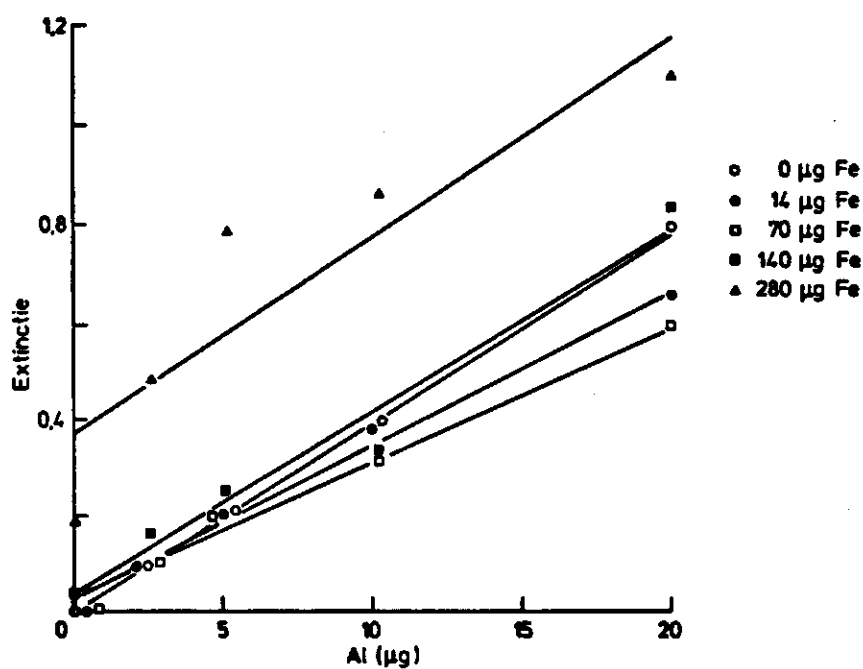


Fig. 4. Extincties volgens tabel 4 (NEN 6478)

## LITERATUUR

BARTLETT R.J. et al, 1987.

Simple Kinetic Fractionation of Reactive Aluminium in Soil Solutions. Soil Sci. Soc. Am. J. 51 pp1479-1482

BEGHEIJN L. Th., 1980.

Methods of chemical analyses for soils and waters. Vakgroep Bodenkunde en Geologie

DATA HASIL ANALYSA, 1987/1988.

Bagian Laboratorium, Indonesia.

DOUGAN W.K. and WILSON A.L., 1974.

The absorptiometric determination of aluminium in water. A comparison of some chromogenic reagents and the development of an improved method.

NEDERLANDSE NORM, 1983.

NEN 6478

Water; Fotometrische bepaling van het gehalte aan Aluminium.

