

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding  
Wageningen

DE ANALYSE VAN FOSFAAT IN TROEBELE MONSTERS  
MET BEHULP VAN AFGELEIDE SPEKTROFOTOMETRIE

J. Harmsen

**BIBLIOTHEEK**  
ST. A. W. 170713-02

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

Hun invloed 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.

## I H O U D

	blz.
1. INLEIDING	1
2. AFGELEIDE SPEKTROFOTOMETRIE	1
3. DE METING VAN FOSFAAT	3
3.1. Invloed troebeling	3
3.2. Lineariteit van de methode	4
4. SAMENVATTING EN CONCLUSIES	7
5. LITERATUUR	7

## 1. INLEIDING

Op het waterkwaliteitslaboratorium wordt fosfaat bepaald met behulp van de methode beschreven in NEN 3235. Hierbij wordt aan het monster een hoeveelheid ammoniummolybdaat toegevoegd, die met fosfaat heteropolymolybdaatfosforzuur vormt. Dit wordt met ascorbinezuur gereduceerd, waarbij een blauwe kleur ontstaat. De extinctie gemeten bij 886nm is een maat voor de hoeveelheid fosfaat.

In de praktijk komt het echter wel eens voor dat de monsters zelfs na filtratie over een membraanfilter troebel zijn of troebel worden na toevoegen van de reagentia. Bij totaal fosfaat, waarbij niet wordt gefiltreerd komt dit zelfs regelmatig voor. Een troebele oplossing kan niet op de normale manier worden doorgemeten met een spektrofotometer. Een alternatief is dan het visueel vergelijken van de kleurintensiteit van het monster met die van enkele standaarden en het fosfaatgehalte te schatten.

Tengevolge van de vooruitgang van de optika en elektronika van de laatste jaren is er een nieuwe techniek geïntroduceerd en wel afgeleide spektrofotometrie. Hierbij wordt de 1<sup>e</sup>, 2<sup>e</sup> of hogere afgeleide van een spektrum geregistreerd. Gebruik makend van deze techniek is het ook mogelijk fosfaat in troebele monsters te meten. De verschillende aspecten hiervan worden in deze nota beschreven.

## 2. AFGELEIDE SPEKTROFOTOMETRIE

Bij afgeleide spektrofotometrie wordt de 1<sup>e</sup>, 2<sup>e</sup> of hogere afgeleide van een spektrum geregistreerd. Wat dit voor voordelen heeft wordt duidelijk gemaakt aan de hand van de bepaling van fosfaat.

Het spektrum van fosfaat, of beter het gereduceerde heteropoly-

molybdaatfosforzuur, staat weergegeven in fig. 1-I. In deze figuur staat tevens de 1<sup>e</sup> afgeleide. De meting is gebeurd van grote naar kleine golflengte. Het afgeleide spektrum loopt iets achter op het gewone spektrum, omdat er gemeten is bij een grote demping van het signaal. Op de top van de absorptiepiek is de afgeleide namelijk nog niet nul.

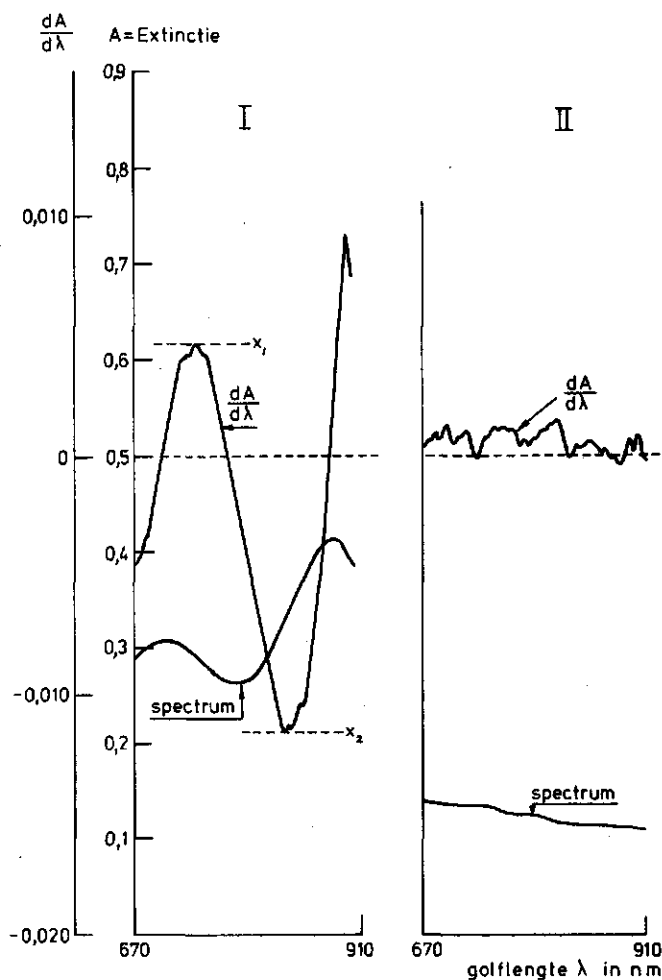


Fig. 1. spectrum en 1<sup>e</sup> afgeleide; I fosfaat; II troebel water.  
spektrofotometer Perkin Elmer 550S.

omstandigheden 1<sup>e</sup> afgeleide ord. max. + 0,020

ord. min. - 0,020

resp. 5

910 - 670 nm 120 nm per min.

recorder 15 mm/min.

kuvet 1 cm.

Als maat voor de hoeveelheid fosfaat wordt normaal de extinctie bij 886nm genomen. Dit gaat echter fout als het water troebel is en ook absorbeert bij 886nm (fig. 1-II). De afgeleide heeft hier geen last van. Hierbij wordt het verschil in grootte van de hellingen van de twee opeenvolgende absorptiemaxima als maat genomen,  $x_1 - x_2$  (fig. 1-I). Het constant verlopende storingsignaal heeft hier geen invloed op, omdat dit alleen effect heeft op de ligging van  $x_1$  en  $x_2$ , doordat de afgeleide van de storing een constante waarde heeft. Het heeft dus geen invloed op  $x_1 - x_2$ .

Is het storingsignaal ingewikkelder door bijvoorbeeld aanwezigheid van een andere gekleurde verbinding, dan kan de 2<sup>e</sup> afgeleide nog mogelijkheden geven tot elimineren van de storing. Voor de bepaling van fosfaat is dit echter niet nodig.

### 3. DE METING VAN FOSFAAT

#### 3.1. Invloed troebeling

Om de invloed van de troebeling na te gaan zijn de meetoplossingen troebel gemaakt door verschillende hoeveelheden bariumsulfaat toe te voegen. De meetoplossingen bevatten 2 mg.  $\text{PO}_4^{3-}$ /l. Van de verschillende oplossingen zijn de afgeleide spektra's opgemeten. Tevens is de extinctie bij 886nm bepaald. Van deze waarde is de extinctie veroorzaakt door het fosfaat, in dit geval 0,47, afgetrokken. Het verschil is beschouwd als de extinctie veroorzaakt door de troebeling. De resultaten staan weergegeven in figuur 2. Uit deze figuur blijkt dat een extinctie veroorzaakt door de troebeling van 0,8 nog geen invloed heeft op de meting. Hierboven wordt, mede door een toename van de ruis, de meting onbetrouwbaar.

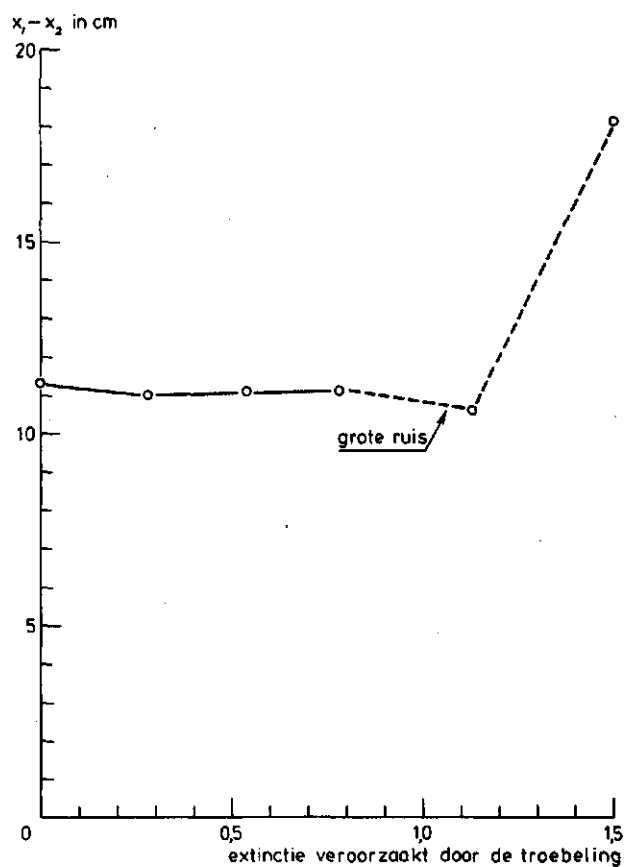


Fig. 2. Invloed extinctie bij 886nm veroorzaakt door troebeling op de meting van fosfaat met behulp van 1<sup>e</sup> afgeleide spektrofotometrie.

### 3.2. Lineariteit van de methode

De lineariteit is nagegaan door aan oplossingen met verschillende hoeveelheden fosfaat, eenzelfde hoeveelheid bariumsulfaat toe te voegen. Het bariumsulfaat veroorzaakte een extinctie bij 886nm van 0,360. De oplossingen zijn doorgemeten en de resultaten staan weergegeven in fig. 3. In deze figuur staan ook de meetgegevens vermeld van een serie oplossingen waaraan geen BaSO<sub>4</sub> is toegevoegd.

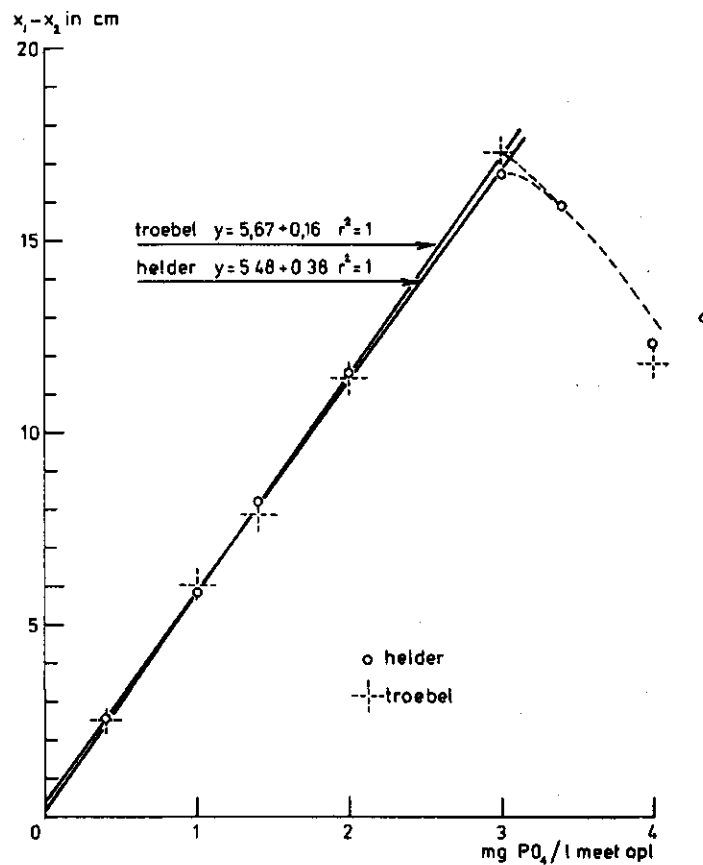


Fig. 3. IJklijn fosfaat bij gebruik  $1^e$  afgeleide spektrofotometrie omstandigheden, zie fig. 1.

Uit fig. 3 blijkt dat over het hele meetgebied de troebeling geen invloed heeft op de resultaten. De methode is lineair tot 3 mg.  $PO_4^{3-}$  per liter meetoplossing. Dit is in overeenstemming met de normale meetprocedure, waarbij tot een extinctie van 0,7 of een  $PO_4^{3-}$  gehalte van 3 mg.  $l^{-1}$  kan worden gemeten. Boven de 3 mg.  $PO_4^{3-}$  per liter is de methode niet meer betrouwbaar.

Dit wordt veroorzaakt doordat het spectrum dan gaat afvlakken, waardoor de afgeleide kleiner wordt (fig. 4).

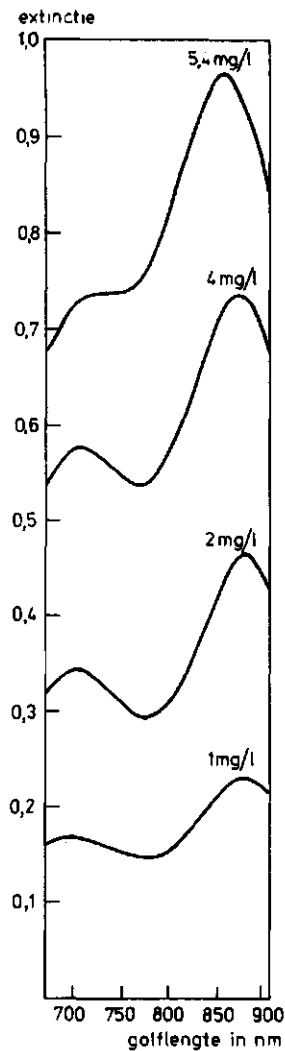


Fig. 4. Spektrum fosfaat bij verschillende fosfaatgehalten.

De kleinere afgeleide kan aanleiding geven tot een verkeerde meting, omdat het afgeleide spektrum van een monster met een te hoog fosfaatgehalte eenzelfde meetwaarde geeft als dat van een monster met een veel lager fosfaatgehalte.

Verkeerd meten kan op een aantal manieren worden voorkomen.

- 1) Visuele controle van de intensiteit van de blauwe kleur.
- 2) Bij een goede meting is  $x_1 \approx -0,4 x_2$ . Dit kan iets afwijken door een verschuiving van  $x_1$  en  $x_2$  ten gevolge van troebeling, maar in ieder geval geldt:



$|x_1| \geq 0,4 |x_2|$ . Als het fosfaatgehalte te hoog is, wordt  $x_1$  veel kleiner doordat de piek bij 710nm verdwijnt. De vermelde gelijkheid gaat dan niet meer op.

- 3) Niet meten in oplossingen met een fosfaatgehalte van ca. 3 mg.  $PO_4$  per liter, omdat in dit gebied punt 1 en 2 moeilijk te controleren zijn. Het is beter een zodanige hoeveelheid monster in behandeling te nemen dat het fosfaatgehalte in de meetoplossing lager is dan  $2,5 \text{ mg. l}^{-1}$ . Dit komt overeen met een  $x_1-x_2$  waarde van ca. 15 cm bij de in fig. 1 vermelde omstandigheden.
- 4) Bij twijfel ook de helft van de hoeveelheid monster in behandeling nemen. Dit moet een meetresultaat geven dat de helft is van het eerste.

#### 4. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

Fosfaat kan spektrofotometrisch worden bepaald volgens NEN 3235. De normale spektrofotometrie is echter niet meer bruikbaar als de monsters troebel zijn. <sup>1</sup>e Afgeleide spektrofotometrie blijkt dan nog wel bruikbaar te zijn. Deze methode kan worden gebruikt tot een extinctie veroorzaakt door troebeling van 0,8 en is lineair tot een fosfaatgehalte in de meetoplossing van 3 mg.  $PO_4^{3-}$  per liter. Hogere fosfaatgehalten kunnen aanleiding geven tot foute meetresultaten. Dit kan worden voorkomen door enkele punten in acht te nemen die in deze nota zijn beschreven.

#### 5. LITERATUUR

NEN 3235 8.2 Fotometrische bepaling van het gehalte aan fosfaat.  
Nederlands Normalisatie-Instituut.