

INSTITUUT VOOR BODEMVRUCHTBAARHEID

RAPPORT 12-1972

BEPALING VAN TOTAAL-KOPER IN GROND MET
ATOOMABSORPTIESPECTROFOTOMETRIE

with a summary:

Total-copper determination in soil with the aid of atomic
absorption spectrophotometry

door

B. D. BALRAADJSING

1972

Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Oosterweg 92, Haren (Gr.)

Inst. Bodemvruchtbaarheid, Rapp. 12-1972

INHOUD

INLEIDING	3
De colorimetrische bepalingmethode	3
Atoomabsorptiespectrofotometrie	4
PROCEDURE	5
Meting	5
Meetgegevens	5
RESULTATEN EN DISCUSSIE	6
Ontsluiting	6
Storingen	6
Meetbereik	8
Reproduceerbaarheid van de metingen	8
Reproduceerbaarheid van de bepaling	9
Recoveryproeven	9
Vergelijking kopergehalten in grond met atoomabsorptie en colorimetrie	9
CONCLUSIE	11
SUMMARY	12
LITERATUUR	13
AANHANGSEL: Bepaling van koper in grond met atoomabsorptie- spectrofotometrie	14

INLEIDING

De algemeen toegepaste colorimetrische methode voor de bepaling van totaal koper in grond laat een versnelling van de analyse niet toe door de grote bewerkelijkheid van deze methode, waardoor er aan de steeds toenemende vraag naar grondanalyses op koper met moeite kan worden voldaan. Bovendien is deze methode, vooral bij toepassing op gecontamineerde rivierslibmonsters gevoelig voor storingen.

Aangezien de wens bestond om over een snelle en betrouwbare methode te beschikken en gezien de goede ervaringen van andere onderzoekers met atoomabsorptie in andere materialen dan grond, werd besloten de bruikbaarheid van atoomabsorptie voor de bepaling van totaal koper in grond te onderzoeken.

De resultaten van dit onderzoek worden in dit rapport besproken.

De colorimetrische bepalingmethode

Koper in grond- en gewasmonsters wordt meestal bepaald met de carbamaatmethode. Deze bepaling verloopt globaal als volgt: Het monster wordt nat of droog verast. De natte verassing (destructie) levert een destruaat op, de droge verassing een as die in 25% HCl wordt opgenomen. Het destruaat/extract wordt met ammonia geneutraliseerd en met een bufferoplossing op pH 9,0 gebracht. Een oplossing van natriumdiethyldithiocarbamaat (DDC) wordt toegevoegd, waarbij een geelbruin neerslag van metaalcarbamaten ontstaat. Deze metaalcomplexen zijn goed oplosbaar in verschillende organische oplosmiddelen. Het ontstane neerslag wordt in tetrachloorkoolstof opgenomen. De tetralaag wordt afgescheiden in een tweede scheidtrechter en met 2% ammonia uitgewassen, ter verwijdering van mangaan. De tetralaag wordt na afscheiding in de spectrofotometer gemeten bij 430 nm.

Storingen bij de colorimetrische koperbepaling. Het carbamaatreagens (DDC) is niet uitsluitend gevoelig voor koper.

Over een groot pH-traject (pH 3-9) vormt DDC complexen met Ag, Hg, Fe, Bi, Mn, Co, Ni, Pb, Sn, Cd en Zn. Van deze metalen storen Hg, Ag, Pb, Sn, Cd en Zn de koperbepaling niet omdat hun DDC-complexen kleurloos zijn. IJzer geeft met DDC een donkerbruin-zwart gekleurd complex. Bij pH 9 en daarboven reageert ijzer echter niet met DDC, zodat de koperbepaling bij pH 9,0 uitgevoerd kan worden. De complexen van Ni, Co en Bi lossen met een groene kleur op in de tetra en storen de koperbepaling. Volgens Reith (1947) is de moleculaire extinctiecoëfficiënt van de Ni-, Co- en Bi-DDC-complexen slechts 3-5% van die van het koper-DDC-complex.

Bij de in "gewone" grond optredende verhouding tussen de gehalten van deze metalen is dus geen storing te verwachten. In het sterk gecontamineerde rivierslib liggen de verhoudingen minder gunstig, en kan enige storing verwacht worden. Mangaan komt in deze rivierslibmonsters in zeer hoge concentraties voor, en kan een andere storing veroorzaken. Het mangaan-DDC-complex is in tetramilieu paarsrood gekleurd. Bij niet al te hoge concentraties kan deze kleur met 2% ammonia uitgewassen worden zonder een storing te veroorzaken. Bij deze uitwassing wordt ook een eventueel optredende troebeling in de tetralaag, veroorzaakt door sporen ijzer verwijderd. Sandell (1959) toonde echter aan dat bij aanwezigheid van hogere mangaanconcentraties 5-10% van het koper niet in de tetrachloorkoolstoffase terecht komt en verloren gaat.

De vermelde storingsmogelijkheden, en de omslachtige en tijdrovende analysegang waren aanleiding een andere methode voor de bepaling van koper te zoeken.

Atoomabsorptiespectrofotometrie

In een rapport over de totaal-zinkbepaling in grond (Balraadjsing, 1972) worden de principes en de voor- en nadelen van de methode reeds uitvoeriger behandeld.

PROCEDURE

Een volledig analysevoorschrift voor de bepaling van koper in grond met atoomabsorptiespectrofotometrie wordt gegeven in het aanhangsel.

In een destructiekolf van 250 ml wordt 1 g grond gedeutereerd met 20 ml Fleischmannzuur 1:1. Als na de destructie de oplossing niet helemaal kleurloos is, kan de destructie worden voltooid met enkele druppels 70% perchloorzuur. Het destruaat wordt met 20 ml gedemineraliseerd water gedurende enkele minuten gekookt. Na afkoelen wordt het destruaat met gedemineraliseerd water overgespoeld in een maatkolf van 200 ml. De kolf wordt aangevuld en gemengd. De inhoud wordt gefiltreerd over een vouwfilter in een droge erlenmeyer van 300 ml.

Meting

Het heldere destruaat wordt rechtstreeks verstoven in de vlam van de atoomabsorptiespectrofotometer. De resultaten worden berekend door de metingen te vergelijken met die van een standaardreeks. Deze is bereid uit kopersulfaat p.a., waaraan 5 volumepercenten zwavelzuur is toegevoegd.

Meetgegevens

Apparaat: Techtron AA-100.

Lamp:koper-holle-kathodelamp; 5 mA; versterking 1.

Golflengte: 324,7 nm.

Brander: laminaire brander met één spleet, 10 cm lang.

Gasmengsel: acetyleen-lucht.

Gevoeligheid bij 1% absorptie: 0,1 ppm Cu (in de meetoplossing).

Instelling en optimalisering van gasmengsel, branderhoogte, enz. volgens aanwijzingen van de fabrikant.

RESULTATEN EN DISCUSSIE

Ontsluiting

Voor de bepaling van het totaal-kopergehalte van de grond wordt het monster of volledig gedestruëerd met zwavelzuur-salpeterzuur 1:1, of in de moffeloven verast bij 450°C , waarna de as in 25% HCl wordt opgenomen. De destructie met zwavelzuur-salpeterzuur verdient de voorkeur omdat volgens Oosting (1958) bij de verassing verliezen kunnen optreden. Het is mogelijk deze verliezen te vermijden door bij nog lagere temperatuur te verassen, maar het gevaar bestaat dan dat uit het onvolledig veraste monster het koper niet voor 100% wordt teruggewonnen. Bij de natte destructie treden geen verliezen op. Bij het onderzoek is dus steeds de natte destructie toegepast.

Of al het in het monster aanwezige koper in oplossing verkregen wordt, is gecontroleerd met een geheel onafhankelijke analysemethode, de activeringsanalyse. Deze werd uitgevoerd door het Interuniversitair Reactor Instituut te Delft. Uit de resultaten blijkt dat er geen systematische niveauverschillen tussen deze bepalingstechnieken optreden.

Storingen

Zwavelzuur

De invloed van het in het verdunde destruaat aanwezige zwavelzuur (maximaal 5 volumeprocent) is onderzocht door een standaardreeks met en zonder toevoeging van zwavelzuur te meten (fig. 1). Er blijkt geen verschil op te treden. In de praktijk wordt toch 5 volumeprocent zwavelzuur aan de standaardmeetoplossingen toegevoegd om de fysische omstandigheden in de meetoplossingen die de verstuiwing zouden kunnen beïnvloeden, zoals soortelijk gewicht en viscositeit zo gelijk mogelijk te houden.

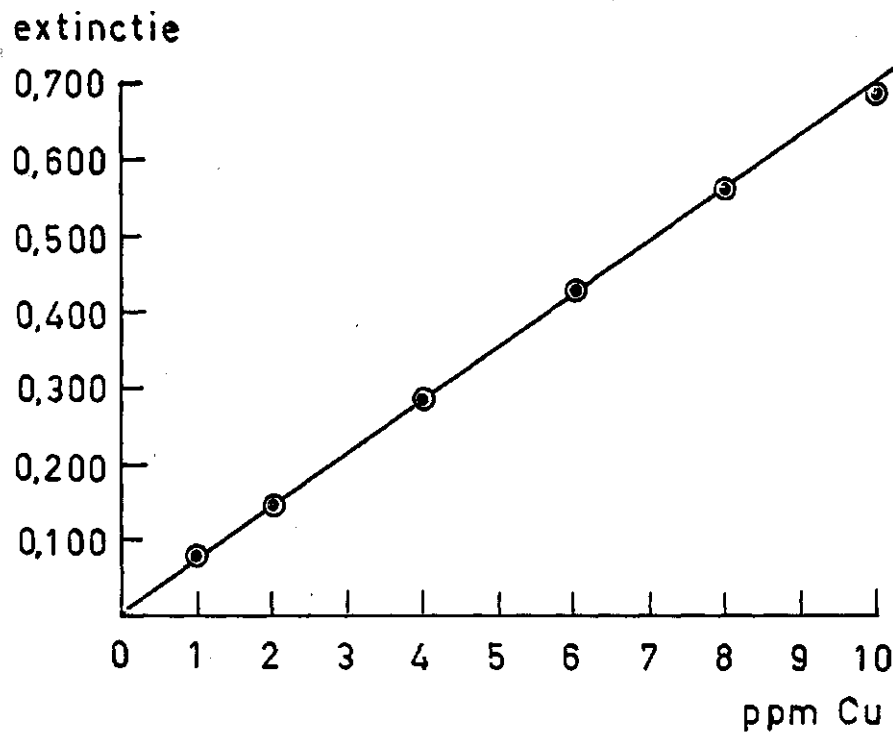


Fig. 1. IJkgrafiek voor koper. De standaard is bereid uit CuSO_4 .

● reeks zonder H_2SO_4 .

○ reeks met 5 ml H_2SO_4 per 100 ml.

Metaalionen en zuurresten

De invloed van de in grond meest voorkomende bestanddelen op de meetresultaten is onderzocht door aan een standaardoplossing van koper (4 ppm) 1000 ppm toe te voegen van een oplosbaar zout waarin: K, Na, Ca, Mg, Zn, Co, Cr, Fe, Mn, PO_4 , SO_4 , NO_3 of Cl. Van geen van deze ionen werd een storing waargenomen. De combinatie van al deze ionen in deze concentratie in één oplossing gaf evenmin afwijkende resultaten.

Bij vlamfotometrische technieken wordt vaak storing ondervonden bij een bepaalde combinatie van de overige bestanddelen van het monster, het zg. matrixeffect. Dit matrixeffect wordt opgeheven door de desbetreffende bestanddelen van de monsters in hun gemiddelde concentratie aan de standaardoplossing toe te voegen. Ook met een op deze wijze gecompenseerde standaard werden weer dezelfde meetresultaten verkregen.

Diechler (1965) vond overeenkomstig onze resultaten geen storingen bij de koperbepaling door Ca, Mg, Na, Cl, SO_4 , PO_4 , NO_3 en F (250 ppm in de meetoplossing). Hij gebruikte echter een hetere vlam: acetyleen-zuurstof.

Volgens Jones (1965) kan fosfaat bij hoge concentraties een verlaging van de absorptie van koper veroorzaken. Hij heft de storing op door aan de meetoplossing strontiumchloride toe te voegen. Wij vonden echter in het geheel geen fosfaatstoring (tot 1000 ppm onderzocht).

Ure en Berrow (1970) vinden in EDTA-extracten van grond geen storingen, ook niet van PO_4 en Al tot 1000 ppm Al in de meetvloeistof. Ramakrishna et al. (1967) vinden een storing door silicium. Zij heffen de storing op door EDTA toe te voegen. Wij verwachten geen storing door silicaat omdat bij de natte destructie de grond met sterk zuur wordt gekookt, waarbij kiezelzuur vrijwel volledig neerslaat.

Resumerend blijkt koper in gronddestruaten storingsvrij bepaald te kunnen worden.

Meetbereik

Het meetbereik is bij de opgegeven procedure en golflengte 0,05-10,0 ppm in de meetvloeistof, overeenkomende met 10-200 ppm Cu in het grondmonster. Boven 10 ppm is de koperrijkheden niet recht. Deze afwijking boven 10 ppm werd ook gevonden door Sprague en Slavin (1964) en Cooke (1969).

Moeten hogere concentraties gemeten worden, dan kan men of een minder gevoelige resonantielijne selecteren (327,4 nm) of de oplossing verdunnen. Instrumenten die uitgerust zijn met een zg. curvecorrector maken het mogelijk, zonder tot deze maatregelen over te gaan, hogere concentraties te meten. In fig. 1 wordt een ijklijn weergegeven.

Reproduceerbaarheid van de meting

Twee standaardmonsters, met resp. een laag en een hoog kopergehalte werden tien maal gemeten om de reproduceerbaarheid van de meting vast te stellen (tabel I). Tussen de metingen zijn alle instelbare functies

TABEL I. Reproduceerbaarheid van de metingen

	Aflezings monster I (1 ppm Cu)		Aflezings monster II (4 ppm Cu)	
	0,065	0,066	0,278	0,280
	0,063	0,065	0,278	0,279
	0,067	0,066	0,281	0,276
	0,064	0,065	0,279	0,280
	0,065	0,064	0,280	0,278
Gemiddelde	0,065 \pm 0,0003		0,279 \pm 0,0014	
Rel. standaardafw.	0,5%		0,5%	

als golflengte, nulpunt, stroomsterkte van de lamp, enz. opnieuw ingesteld. De reproduceerbaarheid van de meting blijkt bijzonder goed te zijn.

Reproduceerbaarheid van de bepaling

Door vergelijking van de meetresultaten van standaardgrondmonsters, die bij iedere serie routinebepalingen worden meebepaald, kan de reproduceerbaarheid van de gehele bepaling, inclusief de ontsluiting, worden vastgesteld. Uit 40 bepalingen werd een gemiddelde van $151 \pm 6 \mu\text{g Cu/g}$ berekend, met een relatieve standaardafwijking van 3,3%.

Recoveryproeven

De betrouwbaarheid van de bepalingsmethode is ook getoetst door aan grondmonsters vóór de destructie bekende hoeveelheden koper toe te voegen, en te meten of deze toevoegingen kwantitatief worden teruggevonden. In tabel II staan de resultaten vermeld: Al het toegevoegde koper wordt teruggevonden, er treden geen verliezen op.

Vergelijking kopergehalten in grond met atoomabsorptie en colorimetrie.

Uit bovenstaande experimenten blijkt dat met de omschreven methode

TABEL II. Recovery van aan de grond toegevoegde koperstandaardoplossingen

Omschrijving	ppm Cu bepaald	ppm Cu toegevoegd	ppm Cu teruggevonden	Teruggevonden in % van toe- gevoegd
monster	302			
id.	300			
id. + 50 μ g Cu	352	50	51	102
id. + 100 μ g Cu	401	100	100	100
id. + 200 μ g Cu	500	200	199	100

betrouwbare metingen van totaal-koper in grond kunnen worden verricht. Van veel belang is echter of er geen systematische verschillen in het niveau van de metingen vergeleken met de colorimetrische metingen optreden. In een groot aantal monsters is het kopergehalte volgens beide methoden bepaald. Een deel van de resultaten is weergegeven in tabel III. De overeenkomst tussen de op beide wijzen bepaalde gehalten is goed.

TABEL III. Vergelijking kopergehalten in grondmonsters

Monsterno./ jaar	At.absorp. ppm Cu	Colorim. ppm Cu	Monster- no/jaar	At.absorp. ppm Cu	Colorim. ppm Cu
368/1969	210	210	371/1969	257	247
369/1969	213	215	373/1969	223	216
370/1969	226	218	375/1969	220	218
372/1969	210	206	384/1969	110	110
374/1969	240	241	382/1969	153	151
376/1969	190	194	381/1969	163	169
378/1969	223	216	377/1969	183	188
386/1969	13	13	380/1969	197	201
437/1957	20	20	383/1969	147	149
440/1957	22	21	441/1957	22	22

CONCLUSIE

Met atoomabsorptie is een snelle en betrouwbare bepaling van koper in grond mogelijk. De bepaling wordt niet gestoord door de bestanddelen van het gronddestruaat of van het destructiemiddel. Het is niet noodzakelijk de standaardoplossingen te compenseren met bestanddelen van het monster. Met activeringsanalyse is gebleken dat bij de toegepaste ontsluitingsmethode geen significante fracties van het monster aan de bepaling onttrokken blijven.

SUMMARY

Total-copper determination in soil with the aid of atomic absorption spectrophotometry

A rapid and accurate method for the determination of copper in soil is discussed. The method is free of interferences and is less labourious in comparison with the colorimetric method.

The copper of the soil sample is brought into solution by digestion with concentrated H_2SO_4 , HNO_3 and $HClO_4$. The acids remaining in the sample solution after the digestion do not affect the measurement.

The results obtained with this method are in good agreement with those found by the colorimetric method.

LITERATUUR

- Balraadjsing, B.D., 1972. Bepaling van totaal-zink in grond met atoomabsorptiespectrofotometrie. Inst. Bodemvruchtbaarheid, Rapp. 11-1972.
- Bieschler, D.G., 1965. Determination of trace copper, lead, zinc, cadmium, nickel, and iron in industrial waste waters by atomic absorption spectrometry after ion exchange concentration on Dowex A-1. *Anal. Chem.* 37: 1054-1055.
- Cooke, P., 1969. Atomic absorption spectrophotometry, 2nd ed. Pye Unicam, Cambridge.
- Farrar, B., 1965. Determination of copper and zinc in ore samples and lead-base alloys. *At. Absorption Newslett.* 4: 325-327.
- Jones, A.H., 1965. Analysis of glass and ceramic frit by atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chem.* 37: 1761-1762.
- Koch, O.G. und Koch-Dedic, G.A., 1964. *Handbuch der Spurenanalyse.* Springer, Berlin.
- Oosting, M., 1958. Enige beschouwingen in verband met de bepaling van sporenelementen in organisch materiaal. *Meded. Anal. Inst. T.N.O.* 58-1.
- Ramakrishna, T.V., Robinson, J.W. and West, P.W., 1967. Determination of copper, cadmium and zinc by atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chim. Acta* 37: 20-26.
- Reith, J.F., 1947. De koperbepaling in plantaardig materiaal met diethyldithiocarbamaat. *Chem. Weekbl.* 43: 106-108.
- Sandell, E.B., 1959. *Colorimetric determination of traces of metals,* 3rd ed. Interscience, New York, N.Y.
- Sprague, S. and Slavin, W., 1964. The determination of copper, nickel, cobalt, manganese and magnesium in irons and steels by atomic absorption spectrophotometry. *At. Absorption Newslett.* No. 23: 8-13.
- Ure, A.M. and Berrow, M.L., 1970. Analysis of EDTA extracts of soils for copper, zinc and manganese by atomic absorption spectrophotometry with a mechanically separated flame. *Anal. Chim. Acta* 52: 247-257.

AANHANGSEL

Bepaling van koper in grond met atoomabsorptiespectrofotometrie

In een platbodem destructiekolf van 250 ml wordt 1 g grondmonster afgewogen. Hieraan wordt toegevoegd 20 ml Fleischmannzuur (gelijke volumina geconc. zwavelzuur en salpeterzuur). De grond wordt hier goed mee bevochtigd. De kolf wordt op een elektrische kookplaat geplaatst en matig verhit (bij Inventum-kookplaat: stand 2). Als er witte nevels beginnen te ontwijken wordt de kolf van de verwarmingsplaat gehaald om af te koelen. Uit een druppelfles wordt nu geconc. salpeterzuur bijgedruppeld en de kolf wordt weer op de plaat geplaatst. Dit wordt zo vaak herhaald tot de destructie volledig is. Het destruaat is dan melkachtig wit. Uit een druppelfles worden vijf druppels geconc. HClO_4 bijgedruppeld. De kolf wordt weer verhit tot er weer witte SO_3 -nevels ontwijken. Deze na-destructie wordt nog twee keer herhaald.

De kolf wordt nu volledig afgekoeld. Het destruaat wordt na toevoegen van 20 ml gedemineraliseerd water gedurende enkele minuten gekookt. Het afgekoelde destruaat wordt overgespoeld met gedemineraliseerd water in een maatkolf van 200 ml. De maatkolf wordt aangevuld en gemengd. De inhoud van de maatkolf wordt gefiltreerd over een vouwfilter (bijv. MN 640 D) in een droge erlenmeyer van 300 ml.

De extracten worden rechtstreeks gemeten in de atoomabsorptiespectrofotometer. De resultaten worden vergeleken met de aflezingen van de standaardreeks.

Bereiding van de standaardreeks

De standaardreeks loopt van 0 tot 10 ppm Cu, en wordt bereid door pipetteren van de gewenste hoeveelheden koperstandaardoplossing, die 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ bevat, in maatkolven van 100 ml. De maatkolven worden voor de helft aangevuld; 5 ml geconc. zwavelzuur wordt toegevoegd, en na afkoelen wordt de kolf aangevuld en gemengd. De koperstan-

daardoplossing van $100\mu\text{g/ml}$ wordt bereid uit een sterkere oplossing van 10 mg Cu/ml .

In een maatkolf van 100 ml wordt in gedemineraliseerd water $3,9295\text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p. a. Merck, of overeenkomstige kwaliteit opgelost. Ter conservering worden enkele druppels geconc. salpeterzuur toegevoegd. De maatkolf wordt vervolgens aangevuld en gemengd.

De standaardreeks en de verdunde standaardoplossing van $100\mu\text{g/ml}$ worden bij iedere serie metingen vers bereid. De geconc. standaardoplossing is, mits op een koele donkere plaats bewaard, enige maanden houdbaar.