

A
2
K
73

251

slambodem
3580

PROEFSTATION VOOR DE GROENTEN- EN FRUITTEELT ONDER GLAS TE NAALDWIJK.

De bepaling van chloride met de ion-specifieke elektrode.

door:
H.M.C. Koning,
P.A. van Dijk.

Naaldwijk, oktober 1976

Intern rapport no. 15

2217253

De bepaling van chloride met de ion-specifieke elektrode.

Inhoud:

Pagina:

1.0 Inleiding	1
2.0 Algemeen over de elektrode	2
3.0 Onderzoek	3.1 Analyses in watermonsters 2
	3.2 Storingen 4
	3.3 Invloed van de ionensterkte 5
	3.4 Invloed van de zoutbrug 8
	3.5 Additiemethode 10
	3.6 Nauwkeurigheid 11
4.0 Conclusie	11
5.0 Samenvatting	11
6.0 Literatuur	13
7.0 Grafieken	
8.0 Bijlagen	

1.0 Inleiding.

Dit onderzoek is gedaan als aanvulling op een eerder uitgevoerd onderzoek naar de bruikbaarheid van de Cl-bepaling met de elektrode.

Het volledige verslag door W.H. v. Solingen - v.d. Berg is bijlage III. Voor de Cl-bepaling van het routine-grondonderzoek is een colorimetrische Cl-bepaling (bijlage I) in gebruik.

De Cl-elektrode kan ingeschakeld worden in een automatiseringssysteem. Op dit moment worden in dit systeem met ion-specifieke elektroden al K^+ en NO_3^- met succes simultaan gemeten. De metingen worden via een printer geregistreerd. In dit systeem, momenteel in Naaldwijk in gebruik, kan nog een specifieke elektrode worden geplaatst.

2.0 Algemeen over de elektrode.

Men definieert een ion-specifieke elektrode als een indikator- of meetelektrode met een relatief hoge graad van specificiteit voor één bepaald ion of een groep van ionen. In de chemie wordt onderscheid gemaakt tussen metaalindicator elektroden en membraan elektroden.

De membraan elektroden worden weer onderverdeeld in drie klassen: de glaselektrode, de vaste stof elektrode en de vloeibare ionenwisselaar elektrode. De vloeibare ionenwisselaar elektroden hebben meer chemische en fysische beperkingen dan de glas- en vaste stof elektroden, maar ze zijn in staat om bepaalde kationen en anionen potentiometrisch te meten. De werking van de elektroden is in principe voor elk van deze drie klassen gelijk. Het enige onderscheid dat er bestaat wordt veroorzaakt door het type membraan dat zij bezitten.

Het gevoelige deel bij de chloride elektrode bestaat uit een $AgCl/Ag_2S$ kristal. In de elektrode bevindt zich een $Ag-AgCl$ draad in een oplossing met een constante chloride activiteit, waarmee deze een constant potentiaal verschil heeft. Tussen de onbekende oplossing en de elektrode ontstaat nu een potentiaalverschil dat weergegeven wordt door de wet van Nernst. De wet van Nernst luidt:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_{Cl^-} \text{ buiten}}{A_{Cl^-} \text{ binnen}}$$

waarin:

E = gemeten potentiaal

E^0 = standaardpotentiaal

R = gasconstante

T = absolute temperatuur

n = lading van het te meten ion

F = constante, getal van Faraday in A

A_{Cl^-} binnen = is voor éézelfde elektrode constant

Het potentiaal verschil wordt gemeten met behulp van een referentie-elektrode, in dit geval een kalomelelektrode. Het meetbereik van de chloride-elektrode ligt tussen pH_2 en pH_1 . De elektrodemeting is onder andere afhankelijk van de invloed van de ionensterkte van de oplossing omdat een elektrodemeting geen concentratie- maar een aktiviteitsmeting is. Door aan de standaardreeks zoveel mogelijk dezelfde stoffen toe te voegen als in de te meten extracten aanwezig zijn kunnen we trachten de invloed van bepaalde ionen en de ionensterkte op te heffen. De absolute potentiaal van zowel de inwendige- als de uitwendige referentie elektrode varieert met de temperatuur, vanwege de verandering in oplosbaarheids-evenwichten waarvan de elektrode afhankelijk is en bovendien verandert de Nernst faktor $\left(\frac{RT}{nF}\right)$ met de absolute temperatuur. Het is dus gewenst dat de standaardreeks en de monsters dezelfde temperatuur hebben tijdens de meting.

3.0 Onderzoek.

Gebruikte apparatuur:

Cl-elektrode; solid state, Orion model 94-17A, meetelektrode.

kalomelelektrode; Corning cat. no. 476109, referentie elektrode

digital elektrometer; Corning model 101

recorder; Kipp en zonen, BD 8

3.1 Analyses in watermonsters.

Uit het onderzoek (bijlage III) blijkt dat de Cl-gehalten, bepaald met de ion specifieke elektrode veel hoger liggen dan die, bepaald via de colorimetrische methode. De Cl-bepaling met de elektrode is nu vergeleken met de titrimetrische methode (tabel I). Voorschrift voor de titrimetrische methode zie bijlage III.

De monsters zijn gemeten in mV en afgelezen van de standaardlijn die 0,5 - 1,0 - 2,0 - 4,0 - 5,0 en 10,0 meq KCl/l bevat. De curve was in het lage traject niet recht. (figuur I)

Tabel I.

Vergelijking van de Cl-bepaling met de ion specifieke elektrode met die via de titrimetrische methode.

watermon- ster no.	Cl-elektrode meq Cl/l	titrimetrisch meq Cl/l	Δ elektr. titr.	$\frac{\Delta \text{ elektr.}}{\text{titr.}} \times 100\%$ in %
804	5,8	4,37	+1,43	+32,7
805	6,5	4,79	+1,71	+35,7
806	7,3	5,13	+2,17	+42,3
807	7,4	5,07	+2,33	+46,0
808	7,0	4,70	+2,30	+49,0
809	7,7	4,79	+2,91	+60,8
3237	5,9	5,33	+0,57	+10,7
3255	5,0	4,18	+0,82	+19,6
3256	3,2	4,06	-0,86	-21,2
3264	3,2	2,76	+0,44	+15,9
3266	3,3	2,90	+0,40	+13,8
3287	4,8	3,60	+1,20	+33,3
3288	7,4	5,22	+2,18	+41,8
3302	7,4	5,26	+2,14	+45,6
3303	1,1	0,74	+0,36	+48,6
3304	> 10,0	38,57	-	-
leiding- water	6,5	4,96	+1,54	+31,1

De via de elektrode meting gevonden Cl-gehalten liggen hoger dan de waarden die bepaald zijn via de titrimetrische methode. Aangezien de resultaten van de Cl-elektrode slecht zijn, zowel ten opzichte van de colorimetrische methode als ten opzichte van de titrimetrische methode, kunnen we denken aan de mogelijkheid van storende ionen bij de elektrode meting.

3.2 Storingen.

In een 1 molair KCl oplossing ontstaat een storing van 1% bij de Cl-meting met de elektrode, als de in de handleiding (7) aangegeven concentratie van het storend ion aanwezig is. Dit is gecontroleerd door middel van een proefje waarbij kunstmatige monsters zijn gebruikt, tevens is hierbij de invloed van de ionensterkte beoordeeld.

In tabel II is bekeken of de gehalten, die in de literatuur (6) aangegeven staan voor de maximale hoeveelheid, die van een bepaald storend ion aanwezig mag zijn, inderdaad met het hier uitgevoerde onderzoek overeenkomt. De concentratie die maximaal aanwezig mag zijn voordat er een storing optreedt van tenminste 1% is berekend met behulp van de formule die aangegeven wordt door Camman (2).

Tabel II.

Vergelijking van de storende invloed van ionen op de Cl-meting volgens de literatuur en volgens de berekeningen.

storend ion	volgens dit onderzoek minimaal 1% storing als aanwezig is:	volgens literatuur 1% storing als aanwezig is:
OH ⁻	200 meq/l	80 meq/l
Br ⁻	2×10^{-1} meq/l	3×10^{-3} meq/l
I ⁻	2×10^{-6} meq/l	5×10^{-7} meq/l
S ²⁻	moet afwezig zijn	moet afwezig zijn
Cn ⁻	-	2×10^{-7} meq/l
NH ₃	-	12×10^{-2} meq/l
S ₂ O ₃ ²⁻	2×10^{-2} meq/l	5×10^{-3} meq/l

De ionen die volgens de literatuur (6) storen, blijken dit ook volgens het onderzoek te doen. Dat de gehalten, waarbij storingen optreden niet precies hetzelfde zijn als de literatuur aangeeft, kan mogelijk verklaard worden uit het feit dat bij aanwezigheid van storende ionen een instabiel evenwicht ontstaat tussen de elektrode en de oplossing. Onbekend is nu in hoeverre het te wijten is aan de invloed van het storend ion op de meting. S²⁻, I⁻ en Br⁻ storen het meest, maar deze ionen komen in monsters uit de tuinbouw weinig voor. In speciale gevallen komt Br⁻ voor door gebruik van methylbromide voor het ontsmetten van grond.

3.3 Invloed van de ionensterkte.

Er is geprobeerd de "storing" in de elektrodemeting te verklaren via de ionensterkte. De metingen die met de elektroden worden verricht zijn activiteitsmetingen. De activiteit is gelijk aan de activiteitsfaktor x de concentratie (1) $a_{Cl^-} = [Cl^-] \cdot f_{Cl^-}$

De activiteitsfaktor is afhankelijk van de ionensterkte en het is dus aan te bevelen de ionensterkte van de monsters en standaarden gelijk te houden. Men kan ook een oplossing met een hoge ionensterkte toevoegen, zodat de ionensterkte van het monster verwaarloosbaar wordt. Deze methode is omslachtiger en voor het seriewerk minder aantrekkelijk. Daarom wordt er naar gestreefd de standaardreeks zodanig samen te stellen dat de ionensterkte hiervan overeenkomt met de ionensterkte van de gemiddelde 1:2 grondextracten. Gelijktijdig is geprobeerd door zouten aan de standaardreeks toe te voegen, welke, in 1:2 extracten aanwezige ionen, invloed uitoefenen op de chloride-meting.

De gemiddelde ionensterkte in het 1:2 extract = 0,04 m.

Het gemiddelde iongehalte in het 1:2 extract = Na⁺ 3,4 meq/l; K⁺ 1,6 meq/l, Ca²⁺ 12,4 meq/l; Mg²⁺ 4,7 meq/l; NH₄⁺ 0,25 meq/l; Cl⁻ 4,05 meq/l; SO₄²⁻ 11,4 meq/l; NO₃⁻ 5,2 meq/l; HCO₃⁻ 0,1 meq/l.

Door aan twee oplossingen met bekende Cl-concentraties steeds verschillende zouten toe te voegen is geprobeerd te ontdekken in hoeverre er storende ionen aanwezig kunnen zijn in het 1:2 extract. Tevens is geprobeerd na te gaan wanneer er evenwicht bij de Cl-meting wordt bereikt.

Dit evenwicht bleek tamelijk instabiel. Er is daarom afgelezen na 8 minuten en na 30 minuten. De ionensterkte van de synthetische oplossing is berekend met behulp van de formule (1) $I = \frac{1}{2} \sqrt{CZ^2}$.

waarin I = ionensterkte in molair

C = concentratie van de ionen in mol./l.

Z = lading van de ionen in oplossing.

Via de ionensterkte is de activiteitscoëfficiënt van Cl in oplossing berekend volgens de formule (1) $-\log f_{Cl^-} = \frac{0,5085 Z^2_{Cl^-} \sqrt{I}}{1 + 0,3281 \alpha_{Cl^-} \sqrt{I}}$

waarin: f_{Cl^-} = activiteitscoëfficiënt van het betrokken ion, hier Cl⁻.

Z = lading van het betrokken ion.

I = ionensterkte van de oplossing.

α_{Cl^-} = de effectieve diameter van het gehydrateerde ion Cl⁻ in Å.

0,5085 en 0,3281 zijn constanten die gelden bij 25°C.

Er is als volgt gehandeld:

- De standaardreeks, die loopt van 1,0 tot 10,0 meq KCl/l., is gemeten in mV. In een grafiek is meq Cl⁻/l. uitgezet tegen mV en de concentratie van de oplossingen is afgelezen met behulp van deze lijn.
- Metingen met de elektrode zijn echter activiteitsmetingen en door het verschil in ionensterkte tussen de standaarden en de oplossingen ontstaat een fout.
- De ionensterkte van de te meten oplossing is bekend evenals de ionensterkte van de standaard, die behoort bij de afgelezen waarde.
- Men kan nu de activiteitscoëfficiënt van het monster (f_{Cl^-} monsters) zowel als van de bijbehorende standaard (f_{Cl^-} standaard)
- Door de berekening: aflezing $\times \frac{f_{Cl^-} \text{ standaard}}{f_{Cl^-} \text{ monster}}$ vinden we nu de concentratie van het monster, waarin het verschil in ionensterkte tussen monsters en standaarden verwerkt is.

De resultaten van bovenstaande handelingen zijn vermeld in tabel III (blz. 7).

Uit de resultaten in tabel III blijkt dat de invloed van de ionensterkte, die varieerde van 0,0025 - tot 0,2 mol/l, niet verwaarloosbaar is. De resultaten die verkregen zijn door aflezen van de standaardlijn waren gemiddeld 6% te laag met een spreiding van -20% tot +12% rond de juiste waarde. Na correctie met behulp van de activiteitscoëfficiënten bleek de Cl-concentratie in de monsters 14% hoger dan aanwezig was, met een spreiding tussen +4% en +28%. Duidelijke uitschieters zijn er niet bij, zodat er dus geen sprake van kan zijn dat Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, K⁺, Na⁺ of NO₃⁻ storen bij de meting. De invloed van de ionensterkte kunnen we zien in tabel 12 en 13 waar de procentuele afwijking is berekend voor- en na de correctie.

kolom 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13

Oplossing	I. monster in molair	f _{CI} monster	na 8 min. afl. lijn in meq Cl/1	I. standaard bij afle-zingspunt in molair	f _{CI} st. lijn punt van afle-zing	na 8 min. CI na CI x fst. lijn f monster	na 30 min. afl. lijn in meq Cl/1	I. st. lijn bij afle-zingspunt in molair	f _{CI} st. lijn punt van afle-zing	na 30 min. CI na CI x fst. lijn f monster	afwijking in % CI kolom 4+8	afwijking in % CI kolom 7+11
2,5 meq KCl	0,0025	0,95	2,6	0,0026	0,94	2,8	-	-	-	-	+ 4,0	+12,0
6,0 meq KCl	0,0060	0,92	6,3	0,0063	0,92	6,8	-	-	-	-	- 3,3	+13,3
2,5 meq KCl+10 meq MgSO ₄ (a)	0,0825	0,77	2,2	0,0022	0,95	2,7	2,4	0,0024	0,94	2,9	- 8,0	+12,0
6,0 meq KCl+10 meq MgSO ₄ (a)	0,0860	0,77	5,7	0,0057	0,92	6,8	5,9	0,0059	0,91	7,0	- 3,3	+15,0
2,5 meq KCl+10 meq K ₂ SO ₄ (b)	0,0525	0,80	2,2	0,0022	0,95	2,6	2,7	0,0027	0,94	3,2	- 4,0	+14,0
6,0 meq KCl+10 meq K ₂ SO ₄ (b)	0,0560	0,80	5,8	0,0058	0,92	6,7	5,5	0,0055	0,92	6,3	- 5,8	+ 8,3
2,5 meq KCl+12 meq CaSO ₄ (c)	0,0985	0,76	2,4	0,0024	0,94	3,0	2,7	0,0027	0,94	3,2	+ 4,0	+24,0
6,0 meq KCl+12 meq CaSO ₄ (c)	0,1020	0,76	5,8	0,0058	0,92	7,0	5,8	0,0058	0,92	7,0	- 3,3	+16,6
2,5 meq KCl+10 meq NaHCO ₃ (d)	0,0125	0,82	2,8	0,0028	0,94	3,2	2,3	0,0023	0,95	2,7	+ 4,0	+18,0
6,0 meq KCl+10 meq NaHCO ₃ (d)	0,0160	0,81	5,9	0,0059	0,91	6,6	5,9	0,0059	0,91	6,6	- 1,7	+10,0
2,5 meq KCl+a+b+c+d	0,2385	0,68	2,0	0,0020	0,95	2,8	2,0	0,0020	0,95	2,8	-20,0	+12,0
6,0 meq KCl+a+b+c+d	0,2420	0,68	5,3	0,0053	0,92	7,2	4,9	0,0049	0,92	6,6	-15,0	+15,0

3.4 Invloed van de zoutbrug.

Naast de Cl-elektrode als meetelektrode wordt een kalomelelektrode gebruikt als referentie elektrode. De kalomelelektrode heeft een constant potentiaal, ontstaan door kwik, verzadigd met het slecht oplosbare HgCl₂, in aanraking met een KCl-oplossing. De KCl in de elektrode staat door middel van een membraan in contact met de oplossing, waarin chloride gemeten wordt. Via het membraan van de elektrode kunnen kleine hoeveelheden KCl in de te meten oplossing terechtkomen.

Om dit te voorkomen is een KNO₃ zoutbrug geplaatst tussen de kalomel-elektrode en de oplossing. In de KCl standaardreeks is het Cl-gehalte nu gemeten in mV met- en zonder KNO₃ zoutbrug en aan de hand van de op deze manier verkregen gegevens, tabel V en figuur II, is de invloed van de zoutbrug op een meting bekeken.

Tabel IV.

De Cl-standaardreeks gemeten met- en zonder KNO₃ zoutbrug.

standaardreeks	met KNO ₃ zoutbrug in mV	zonder KNO ₃ zoutbrug in mV
0,5 meq Cl ⁻ /l	+183	+154
1,0 meq Cl ⁻ /l	+168	+136
2,0 meq Cl ⁻ /l	+150	+130
4,0 meq Cl ⁻ /l	+132	+117
5,0 meq Cl ⁻ /l	+125	+112
10,0 meq Cl ⁻ /l	+107	+ 96

Bij de metingen (tabel IV) is gebruik gemaakt van een recorder. Hierdoor was het mogelijk te constateren dat bij de meting van monsters zowel zonder- als met een KNO₃ zoutbrug een instabiel evenwicht ontstond in het lage gedeelte- en een stabiel evenwicht in het hoge gedeelte van de standaardreeks. De "slope" van de standaardlijn gemeten met een KNO₃ zoutbrug bleek wel beter dan de "slope" van de standaardlijn gemeten zonder KNO₃ zoutbrug.

Er zijn ook verschillende watermonsters gemeten met- en zonder KNO₃ zoutbrug. De resultaten hiervan zijn echter niet onderling vergeleken maar met de titrimetrische methode (tabel V en VI).

Tabel V.

Cl-metingen met de elektrode en een KNO_3 zoutbrug vergeleken ten opzichte van de titrimetrische methode.

watermonster no.	titrimetrisch meq $\text{Cl}^-/1$	elektrode+zoutbrug meq $\text{Cl}^-/1$	afwijking in %
3335	5,56	6,0	+7
3336	0,50	0,7	+40
3337	21,39	> 10,0	-
3338	0,65	0,6	- 8
3343	1,81	2,0	+10
3344	8,96	> 10,0	> +12
leidingwater	4,73	5,6	+18

Tabel VI.

Cl-metingen met de elektrode zonder KNO_3 zoutbrug vergeleken ten opzichte van de titrimetrische methode.

watermonster no.	titrimetrisch meq $\text{Cl}^-/1$	elektrode meq $\text{Cl}^-/1$	afwijking in %
3237	5,33	5,9	+10
3255	4,18	5,0	+16
3256	4,06	3,2	-21
3264	2,76	3,2	+16
3266	2,90	3,3	+14
3287	3,60	4,8	+33
3288	5,22	7,4	+42
3302	5,26	7,4	+41
3303	0,74	1,1	+35
3304	38,57	> 10,0	-
leidingwater	4,96	6,5	+31

De resultaten in de tabellen V en VI zijn de gemiddelde resultaten van duplo waarnemingen. Het gemiddelde van de chloridegehalten van de watermonsters die gemeten zijn met een KNO_3 zoutbrug zowel als de watermonsters die gemeten zijn zonder KNO_3 zoutbrug wijken meer dan 10% af van de resultaten van de titrimetrische methode. Het meten met een KNO_3 zoutbrug lijkt nauwkeuriger te zijn dan het meten zonder KNO_3 zoutbrug.

3.5 Additiemethode.

De additiemethode is uitgevoerd omdat verwacht werd dat hierdoor sneller een stabiel evenwicht bereikt zou worden door een hoog Cl-gehalte. Om nu uit te zoeken welke de voor- en nadelen van de additiemethode zijn, is er een steekproef uitgevoerd met behulp van de Cl-standaardreeks. De Cl-standaardreeks is eerst onverdund gemeten met de Cl-elektrode, waarna ze opnieuw gemeten zijn na 1:1 vermenging met een oplossing die 10 meq $\text{Cl}^-/1$ bevat (tabel VII).

Tabel VII.

Meting van de Cl-standaardreeks onverdund en na 1:1 vermenging met een oplossing van 10 meq $\text{Cl}^-/1$ na 8- en 15 minuten.

Standaarden	onverdund in mV		na verdunnen in mV	
	na 8 min.	na 15 min.	na 8 min.	na 15 min.
0,5 meq $\text{Cl}^-/1$	183	186	124	126
1,0 meq $\text{Cl}^-/1$	168	170	125	125
2,0 meq $\text{Cl}^-/1$	150	152	122	122
4,0 meq $\text{Cl}^-/1$	132	134	118	118
5,0 meq $\text{Cl}^-/1$	125	127	116	116
10,0 meq $\text{Cl}^-/1$	107	108	108	108

Het nadeel van de additiemethode is het feit dat de standaardlijn van de verdunde oplossing in een te klein traject valt (figuur III). De op deze manier verkregen standaardlijn is dus erg onnauwkeurig om af te lezen.

3.6 Nauwkeurigheid.

Met de millivoltmeter is het niet mogelijk bij Cl-metingen het apparaat direkt in te stellen op concentratiemetingen door het instabiele evenwicht van de elektrode. Men meet daarom mV en leest het gehalte Cl van de monsters met behulp van de standaardlijn af.

Voor het seriewerk is dit echter te omslachtig.

Bij de meting stelt zich het te meten evenwicht pas laat in, al naar gelang het Cl-gehalte van het monster. Om nu bij de meting nauwkeuriger vast te kunnen stellen of er al dan niet evenwicht bereikt is, is gebruik gemaakt van een recorder.

Hierbij bleek dat bij een monster dat 8 meq Cl/l bevat al evenwicht ontstaat na 1 minuut. Als het monster tussen 5- en 8 meq Cl/l bevat is er evenwicht na ongeveer 8 minuten. Als het monster minder dan 5 meq Cl/l bevat ontstaat er pas na langere tijd evenwicht.

Indien hierbij geen KNO₃ zoutbrug tussen de te meten oplossing en de kalomelelektrode gepalaatst wordt, is er nauwelijks sprake van evenwicht. Zelfs na 40 minuten is dan geen stabiel evenwicht te constateren via de recorder.

4.0 Conclusie.

De Cl-elektrode bleek grote afwijkingen te geven in vergelijking met de titrimetrische chloride bepaling. Het bleek niet mogelijk te achterhalen waaraan deze afwijkingen te wijten zijn.

Op grond van de tot nu toe uitgevoerde onderzoeken, zie dit verslag en bijlage III, wordt de betrouwbaarheid van de elektrode in twijfel getrokken.

5.0 Samenvatting.

Bij het onderzoek naar de bruikbaarheid van de Cl-specifieke elektrode bleek dat met de Cl-elektrode steeds een hoger Cl-gehalte gevonden werd dan met de gebruikelijke Cl-bepalingen.

Er is nagegaan of de oorzaak van de afwijkende cijfers te verklaren is door verschillen in ionensterkte of de aanwezigheid van storende ionen. Dit bleek niet het geval. Ook is geprobeerd door de additiemethode toe te passen een verbetering te bewerkstellen.

Een KNO₃ zoutbrug is bij de metingen geplaatst tussen kalomelelektrode en de te meten oplossing. Maar beide methodes met te weinig resultaten.

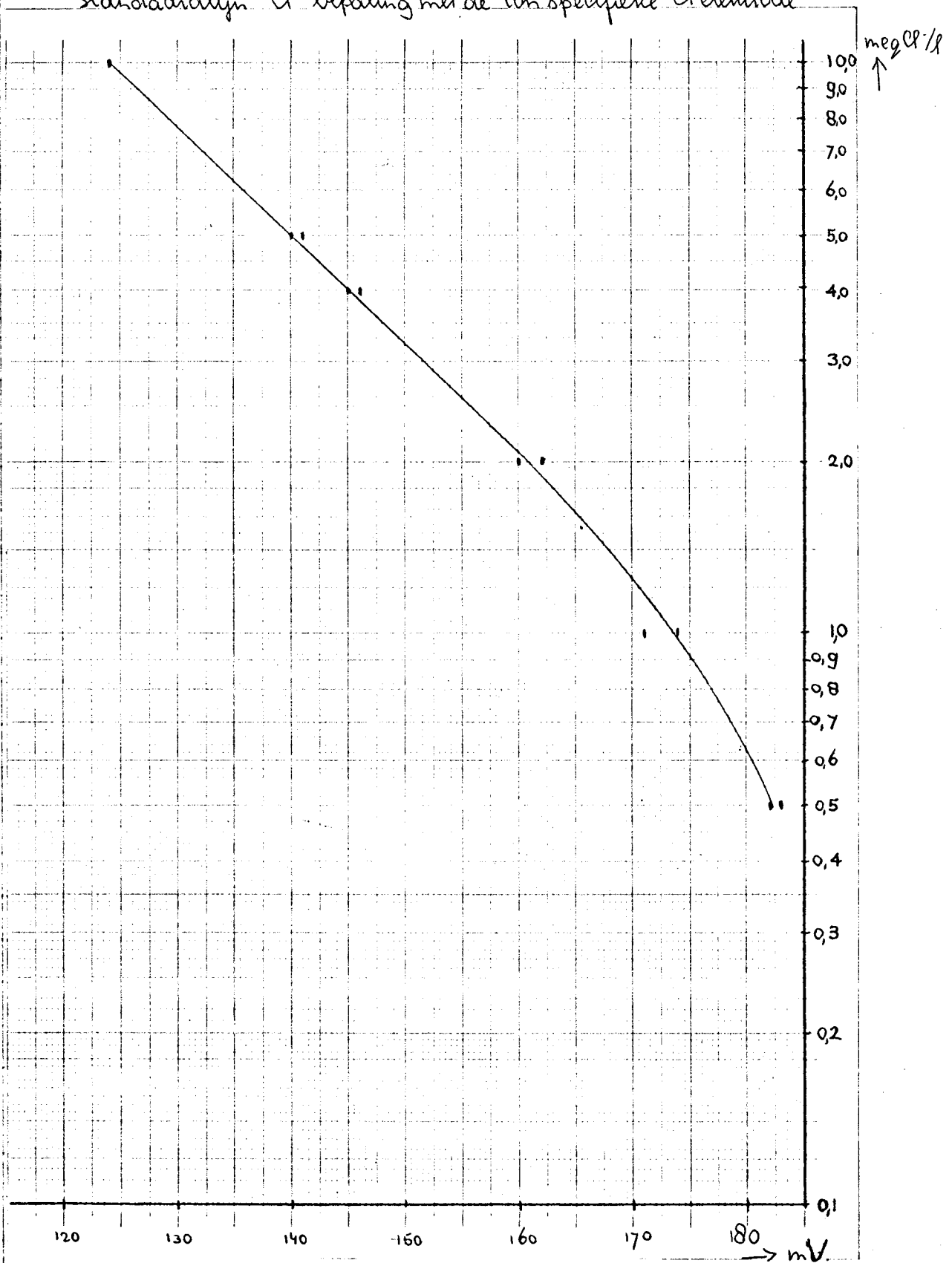
De Cl-metingen via de millivoltmeter direkt instellen op concentratiemetingen is niet mogelijk doordat er geen stabiel evenwicht ontstaat. Men meet daarom mV en de monsters worden via een standaardlijn afgelezen. De elektrode bleek weinig geschikt te zijn voor praktisch gebruik.

6.0 Literatuur

- 1 Skoog, D.A. and West, D.M. :
Fundamentals of Analytical Chemistry.
Holt, Rinehart and Winston, New-York 1969, 835 p.p.
- 2 Cammann, K. :
Das Arbeiten mit Ionen selektiven Elektroden.
Springer Verlag, Berlin. Heidelberg. New-York 1973, 226 p.p.
- 3 Vedder, J :
De bruikbaarheid van ion-specifieke elektroden voor de routine
analyse van voedingsoplossingen, bodem- en plantenextracten.
september 1973 - april 1974, stage verslag.
Inst. Bodemvruchtbaarheid, Haren - Gr, 1974, 29 p.p.
- 4 Solingen - v.d. Berg, W.H.v. :
Cl-bepaling met behulp van de ion-specifieke elektrode.
Voorlopig verslag, Naaldwijk, augustus 1973 (zie voor tekst bijlage
III).
- 5 Berg, W.H. v.d., Dijk, P.A. v., Dekker, P.A. den :
De colorimetrische bepaling van chloride met mercurithiocyanaat.
Proefstation, Naaldwijk, maart 1971, verslag no. 107.
(zie voorschrift bijlage I).
- 6 Orion, Research :
Analytical methods guide.
seventh edition, May 1975. 32 p.p.
- 7 Orion Research Incorporated :
Instruction Manual, halide electrodes, model 94-17, model 94-35,
model 94-53.
Cambridge, Massachusetts, 1976, 20 p.p.

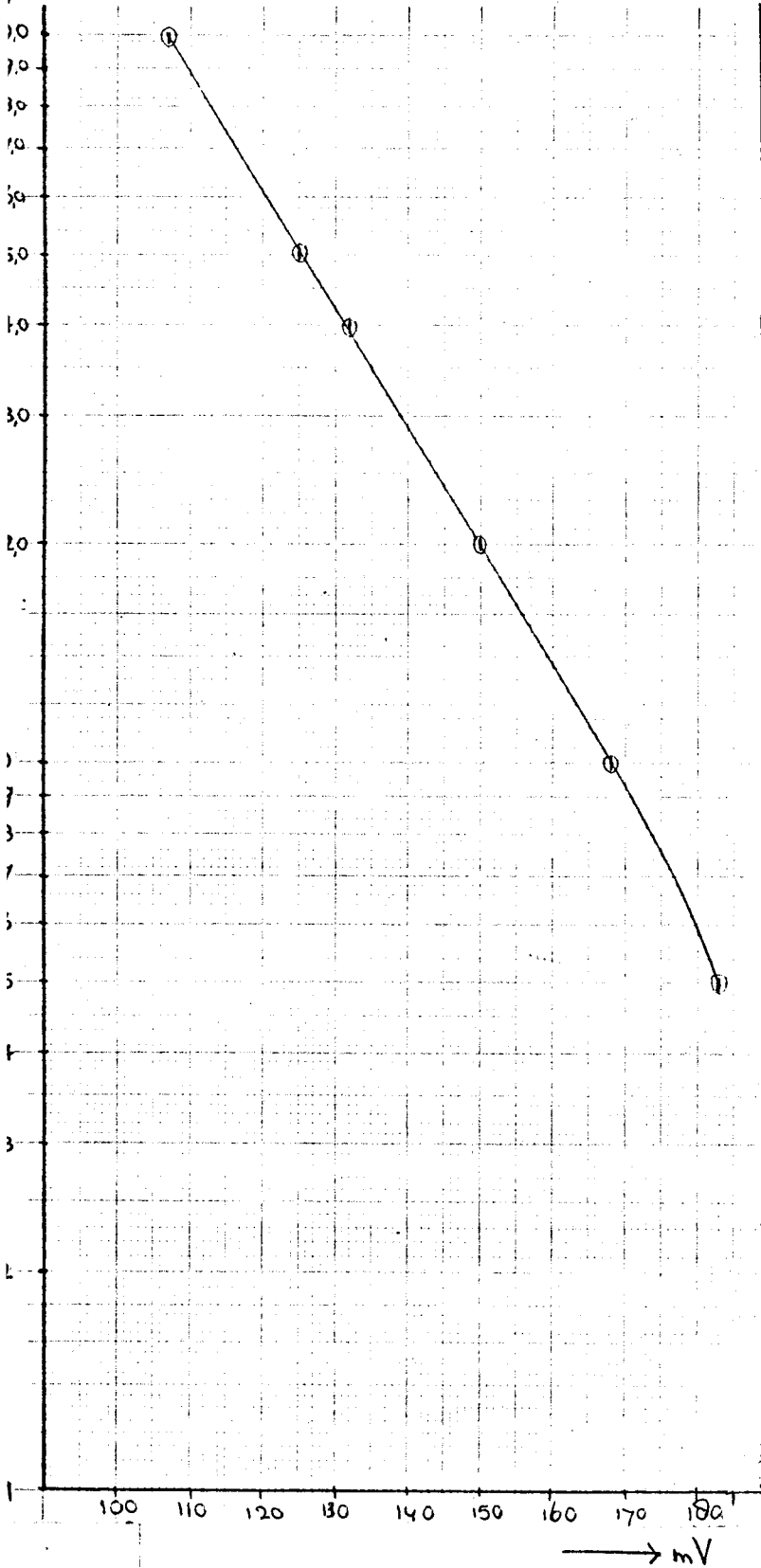
Figuur I

Standaardlijn Cl^- bepaling met de ion specifieke Cl^- elektrode

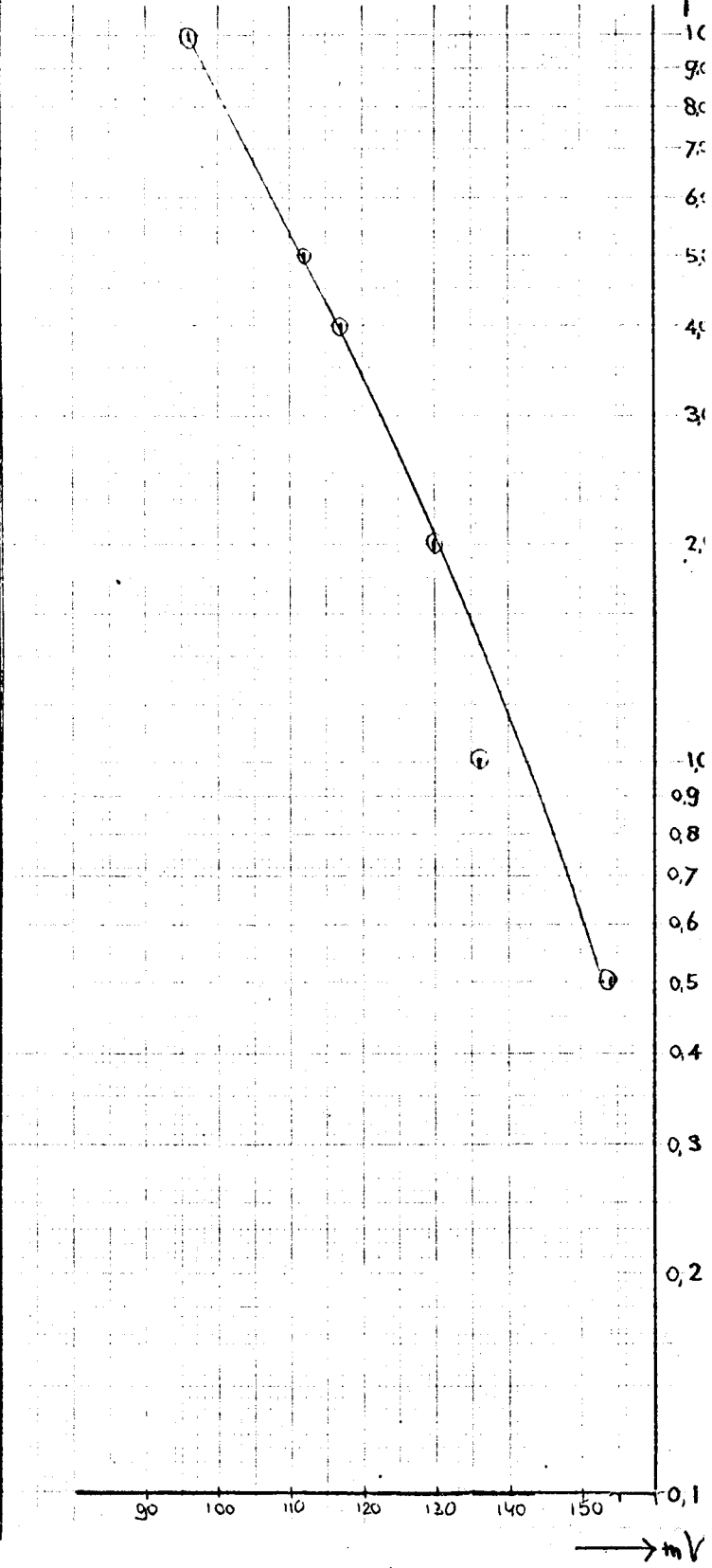


Figuur II

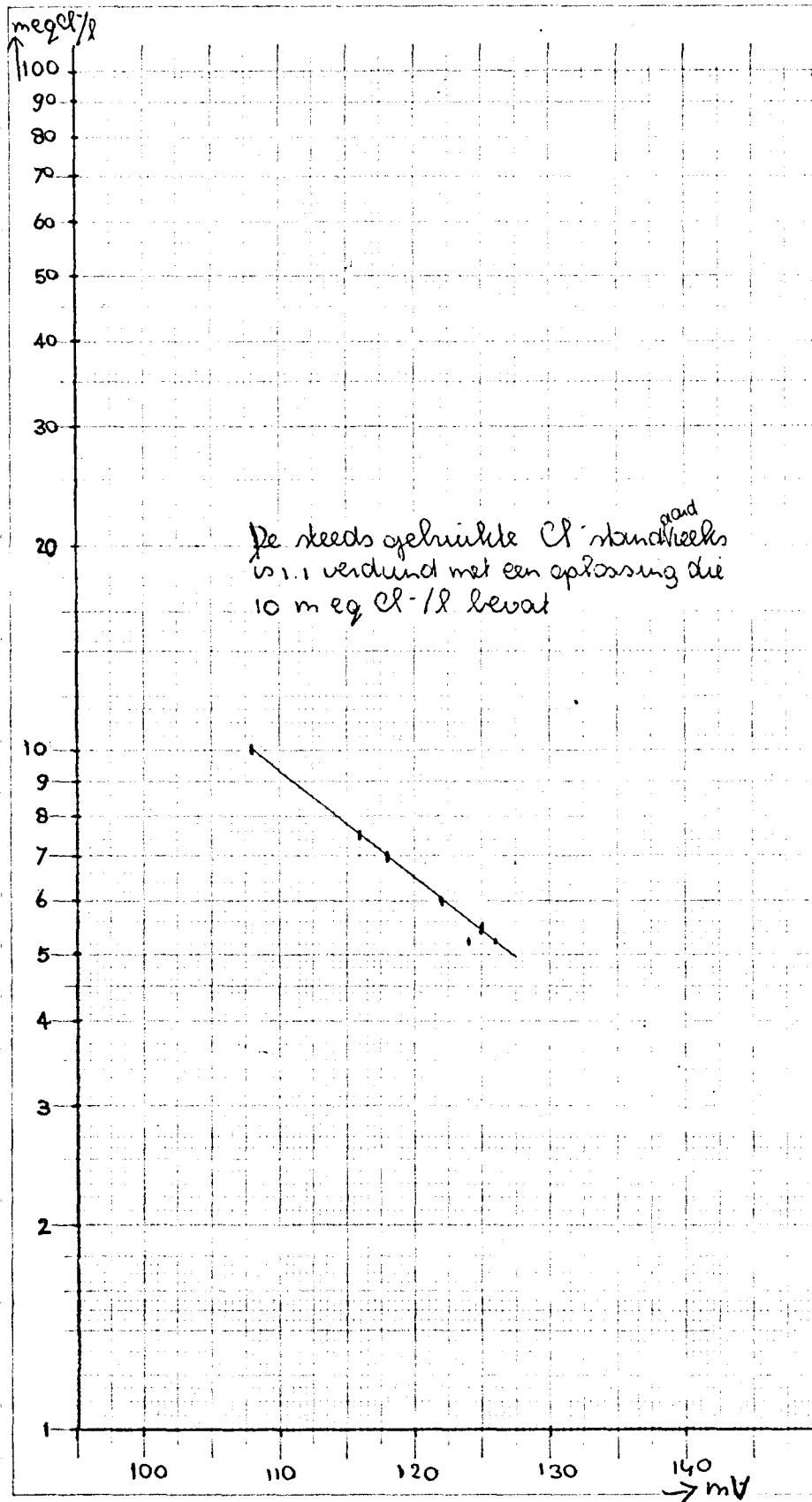
mg/l. Standardreeks gemeten met KNO_3 voorbrug



Standardreeks gemeten zonder KNO_3 voorbrug



Figuur III



8.0 Bijlage I.

Colorimetrische Chloorbepaling.

Apparatuur:

potjes, 175 ml en 30 ml.

trechters, polyethyleen, \varnothing 15 cm.

filtreerpapier, G. Schut en Zonen, VF 215, \varnothing 24 cm.

colorimeter.

schudmachine, slaglengte 5.8 cm en 160 t.p.m. voorzien van een uur-werkschakelaar.

doseerapparaat, zelfbouw grondlab., waarmee reagens automatisch gedoseerd wordt.

Reagentia:

Ethanol, niet gedenatureerd; chloridevrij; 96%.

Salpeterzuur, HNO_3 ; 65%; p.a.

Mercurithiocyanaatoplossing, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$; p.a.

Verzadig met behulp van een magnetische roerder ethanol bij kamertemperatuur met mercurithiocyanaat.

Daarna filtreren. (heldere oplossing in bruine fles bewaren).

Ferrinitraatoplossing, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$; p.a.

100 g ferrinitraat oplossen in gedem. water, 430 ml HNO_3 65% toevoegen en aanvullen tot 1 liter.

Mengoplossing:

Meng $2\frac{1}{2}$ deel gedem. water met 2 delen ethanol en 1 deel ferrinitraatoplossing.

Hoofdstandaardoplossing, 500 mg NaCl /100 gr. luchtdr. grond.

1000 mg NaCl, gedroogd gedurende 3 uur bij 105°C , oplossen en aanvullen tot 1.0 liter met gedem. water.

De oplossingen bewaren in een polyethyleen fles.

Standaardoplossingen:

0 mg NaCl /100 gr. ldr. gr.;	0.0 ml	van de hoofdstandaardoplossing afpipetteren en aanvullen met gedem. water tot 100.0 ml. Bewaren in een polyethyleen fles.
25 mg NaCl /100 gr. ldr. gr.;	5.0 ml	idem
50 mg NaCl /100 gr. ldr. gr.;	10.0 ml	idem
100 mg NaCl /100 gr. ldr. gr.;	20.0 ml	idem
150 mg NaCl /100 gr. ldr. gr.;	30.0 ml	idem
200 mg NaCl /100 gr. ldr. gr.;	40.0 ml	idem

Uitvoering van de analyse:

Luchtdroge en gemalen grond en gedemineraliseerd water in de verhouding van 1 gram : 5 ml. (beide hoeveelheden op 1% nauwkeurig) brengen in een pot van 175 ml. Het mengsel goed omzwenken en gedurende 15 minuten krachtig mechanisch schudden. Hierna filtreren over Schut VF 215 (ook alle grond op het filter brengen). Van het filtraat, opgevangen in een pot van 175 ml en van de standaardoplossingen 0.5 ml pipetteren met een half automatische pipet. Zie voor het gebruik en onderzoek van half automatische pipetten het voorschrift: Pipetten.

Van de standaardoplossingen, beginnende met de laagste concentratie, drie maal pipetteren. De eerste hoeveelheid wegwerpen; de andere hoeveelheden dienen voor het samenstellen van twee standaardreeksen. Aan de filtraten en standaarden toevoegen: (zie opmerking) 10.5 ml mengoplossing en 1.5 ml mercurithiocyanaatoplossing. De flesjes afsluiten en mengen door ze over de kop te schudden. Zie voor het gebruik en onderhoud van de automatische doseeropstelling het voorschrift: Pipetten.

Bovendien blijkt het noodzakelijk na het vullen van de doseerflessen de gehele inhoud versneld uit de klep te laten lopen, opvangen en daarna de fles er weer mee te vullen. Doseerfles, slangen en klep zijn nu met een homogene vloeistof gevuld. Na 15 minuten de kleurintensiteit bepalen met de colorimeter.

Metingen ten opzichte van standaard 0 mg NaCl /100 gr. ldr. gr., in een cuvet van circa 10 mm \varnothing , bij 460 nm.

Opmerking:

Zowel bij het doseren (pipetteren) van de biede oplossingen als bij het meten van de kleurintensiteit beginnen met de eerste standaardreeks, daarna de monsters en tenslotte de tweede standaardreeks in bewerking nemen.

Berekening van de uitkomsten:

De via de standaardcurve verkregen resultaten staan direct in mg NaCl /100 gr. ldr. grond.

Bijlage II.

Chloor bepalingtitrimetrisch.

Apparatuur:

erlemeyer, 50 ml.

buret, bruin, 25 ml met verdeling in 0,01 ml.

kipfer, 1 ml.

Reagentia:

Salpeterzuur, HNO_3 ; 65%; p.a.

Mercurinitraat, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; 0,0100 n ; p.a.

10,82 gr rood kwikoxyde, HgO , oplossen in een mengsel van 12 ml HNO_3 65% en ca. 70 ml gedemineraliseerd water; dit mengsel aanvullen met gedemineraliseerd water tot 10 l. De pH is 2,2. Deze oplossing wordt gesteld met 25,0 ml NaCl -oplossing, die per 1,0 liter gedemineraliseerd water ca. 300 mg NaCl , p.a., gedroogd gedurende 1 uur bij 300°C , bevat.

Natriumchloride, NaCl ; p.a.

Salpeterzuur, HNO_3 ; 0,2 n; p.a.

23 ml 65% HNO_3 aanvullen tot 1,5 liter.

Mengindicator, voorraadoplossing:

5,0 gr diphenylcarbazon, gekr., chem. z., oplossen in 500 ml gedenatureerde alcohol 96%. Deze indicator lost langzaam op. Wegzetten op een warme plaats!

0,25 gr broomphenolblauw, gekr. chem. z., oplossen in 500 ml gedenatureerde alcohol 96%. Deze indicator lost langzaam op. Wegzetten op een warme plaats! Beide indicatoroplossingen, na oplossen, samenvoegen.

Mengindicator, gebruikoplossing:

Gelijke volumina voorraadoplossing mengindicator, HNO_3 0,2 n en gedemineraliseerd water mengen. Het mengsel na uitvlokken filteren.

Uitvoering van de analyse:

Van de pers- en verzaadigingsextracten en watermonsters 5,0 ml en van de 1:5 extracten 25,0 ml afpipetteren in een erlemeyer van 50 ml. Nu toevoegen, 1 ml mengindicator (gebruiksoplossing) en eventueel juist zoveel druppels 0,2 n HNO₃ tot geel (pH 3,6). Titreren met kwiknitraat tot licht violet. Buret aflezen in 0,01 ml. Bij elke serie bepalingen van 25 monsters worden twee blanco's (25 ml gedemineraliseerd water) meegenomen.

Berekening van de uitkomsten:

(getitreerde ml Hg (NO₃)₂ - blanco) x titer x $\frac{1000}{x}$ = meq Cl per liter.

x = ml gepipetteerd.

Resultaten opgeven in twee decimalen.

Tabel II.

Lab. nr.	elektrode afl. in conc.	mg Cl/ltr. afl. in mV	titr. meth.	E.C.
803	206	206	155	1.42
804	231	231	170	1.46
805	259	241	182	1.50
806	263	252	180	1.53
807	248	241	167	1.58
808	273	263	170	2.40
809	178	181	120	1.66
810	224	224	124	1,78
811	472	-	328	2.59
812	430	-	299	2.41
813	110	117	72	1.38
814	195	195	136	1.72
815	266	273	178	1.49

In een newsletter van P.M.T. wordt voor meting met de Cl-elektrode een ISA-oplossing van 1 m KNO₃ geadviseerd.

Enkele watermonsters werden nu bepaald met de elektrode, zowel dadelijk in het extract als 1:1 vermengd met KNO₃ 1 m. De standaarden werden ook direkt en 1:1 vermengd gemeten. De ijkcurve's waren beide recht. Resultaat tabel III.

Tabel III.

Lab. nr.	mg Cl/ltr.			E.C.
	elektrode direkt	1:1 KNO ₃	titr.	
52	263	257	258	1.69
53	263	257	258	1.68
60	92	88	84	0.79
62	302	291	264	1.73
63	340	334	288	1.95
65	330	305	268	1.86

Bijlage III.

Voorlopig verslag = Cl-bepaling met behulp van de
ion-specifieke elektrode.

Van enkele watermonsters werd het Cl-gehalte bepaald met behulp van de elektrode. De gevonden gehalten werden vergeleken met de cijfers verkregen bij titrimetrische bepaling. De cijfers zijn opgenomen in Tabel I.

De monsters werden direkt in concentratie afgelezen.

De standaarden waren erg moeilijk in te stellen (1.00 en 10.0 meq Cl/ltr.) door zeer veel en erg grote veranderingen van de uitslag. De vergelijking met de titrimetrische methode geeft van deze moeilijkheden het juiste beeld.

Tabel I.

Lab. nr.	mg Cl/ltr. elektrode	titr.	E.C.
818	30	19	0.22
819	315	229	1.70
820	39	28	1.05
823	241	235	1.17
826	251	256	

Een standaardlijn van 0.5 - 10.0 mval Cl/ltr. werd nu gemeten. Afgelezen werd in mV. De curve was recht (Fig. I).

Van 13 monsters werd nu het Cl-gehalte bepaald met de elektrode. Er werd éénmaal in mV's afgelezen en éénmaal in concentratie. Voor resultaat zie tabel II. De monsters (op twee verschillende manieren) bepaald met de elektrode kwamen goed met elkaar overeen. De overeenkomst met de titr. methode was slecht.

De verschillende manieren van aflezing vonden na elkaar plaats. Bij de concentratiemeting werd ingesteld op 10.0 en 1.0 meq Cl/ltr.

Aangezien steeds de monsters bepaald met de elektrode hoger liggen dan bij de titr. bepaling, kan gedacht worden aan een "zout" fout. Deze zoutfout wordt veroorzaakt door het verschil in ionensterkte van de verschillende oplossingen ten opzichte van elkaar en ten opzichte van de standaardlijn.

Om nu deze fout te voorkomen zijn twee methoden mogelijk.

1. invoeren van een correctiefactor met behulp van E.C.
2. overmaat zouten toevoegen om invloed van aanwezige zouten te verdringen (KNO_3 1 m).

Tegen punt 2 zijn bezwaren, omdat bij toepassing van de Cl-bepaling met de elektrode voor het routinelab. het van groot belang is, dat er dadelijk in het extract gemeten kan worden.

Het verschil tussen Cl-elektrode en Cl-titr. werd uitgezet tegen de geleidbaarheid. Uit de grafiek bleek weinig verband tussen beide te bestaan. Voor deze grafiek werden de cijfers van tabel I t/m III gebruikt (Fig. II). Vanwege de slechte correlatie is een correctiefactor met behulp van de E.C. invoeren niet mogelijk.

Van de cijfers van tabel I t/m III werd de correlatie van beide Cl-bepalingen (zowel titrimetrisch als met de elektrode) met de geleidbaarheid bepaald.

Reeds eerder was de correlatiecoëfficiënt bepaald van E.C. en Cl-gehalte van watermonsters. Toen werd gevonden:

$$r = 0.95$$

$$\text{E.C.} = 0.00352 \text{ Cl} + 0.65$$

Nu voor de titr. methode ten opzichte van E.C.:

$$r = 0.728$$

$$\text{E.C.} = 0.0044 \text{ Cl} + 0.80$$

Voor E.C. ten opzichte van Cl-elektrode:

$$r = 0.853$$

$$\text{E.C.} = 0.0041 \text{ Cl} + 0.61$$

Voor Cl-titr. ten opzichte van Cl-elektrode:

$$r = 0.0938$$

$$\text{Cl-titr.} = 0.75 \text{ el.} + 2.1$$

Van ca. 50 monsters werd nu het Cl-gehalte bepaald met behulp van de elektrode. De aldus verkregen cijfers werden vergeleken met de Cl-cijfers verkregen met de colorimetrische methode op het routinelab.

Tabel IV.

lab. nr.	mval Cl/ltr.						E.C. gem.	Δ elektrode routine lab.
	elektrode			routinelab.				
	enk.	duplo	gem.	gem.	enk.	duplo		
8476	10.0	8.4	9.2	2.8	2.6	3.0	2.40	6.4
8478	1.7	1.3	1.5	0.8	0.6	1.0	1.24	0.7
8479	1.8	1.3	1.6	0.8	0.7	1.0	1.18	0.8
8480	1.7	1.6	1.6	1.1	0.8	1.4	1.22	0.5
81	6.2	4.9	5.6	3.4	3.3	3.4	2.38	2.2
82	4.4	3.2	3.8	3.4	3.5	3.3	2.23	0.4
83	4.4	3.8	4.1	3.2	3.2	3.2	2.28	0.9
84	1.8	1.3	1.6	1.2	1.2	1.3	1.48	0.4
85	7.0	5.9	6.4	5.8	6.2	5.5	3.27	0.6
86	2.9	2.3	2.6	2.5	2.5	2.5	1.98	0.1
87	3.6	3.2	3.4	2.7	2.6	2.8	2.17	0.7
88	2.5	2.1	2.3	1.8	1.7	2.0	1.63	0.5
89	2.4	2.4	2.4	1.9	1.6	2.2	1.62	0.5
90	6.2	5.1	5.6	3.6	3.6	3.5	2.54	2.0
91	3.0	2.1	2.6	2.2	2.1	2.3	1.74	0.4
92	4.2	3.2	3.7	3.0	3.2	2.9	2.20	0.7
93	4.0	3.6	3.8	3.2	3.3	3.2	1.72	0.6
94	2.2	1.8	2.0	1.6	1.5	1.7	0.72	0.4
95	2.8	2.1	2.4	1.9	1.8	2.0	0.95	0.5
96	2.9	2.2	2.6	2.0	2.1	2.0	1.02	0.6
97	10.0	7.4	8.7	7.8	8.6	7.1	3.42	0.9
98	8.0	6.7	7.4	5.2	5.5	4.9	2.95	2.2
99	7.4	6.1	6.8	4.6	4.5	4.7	3.66	2.2
8502	3.5	4.9	4.2	2.4	2.1	2.7	1.94	1.8
03	5.6	7.7	6.6	2.6	2.3	2.8	2.18	4.0
07	8.4	7.4	7.9	4.2	4.3	4.1	2.04	3.7
08	7.8	7.8	7.8	3.8	3.8	3.8	1.80	4.0
09	4.7	6.2	5.4	2.3	1.9	2.7	0.86	3.1
10	7.8	8.8	8.3	5.0	5.0	5.0	1.58	3.3
11	6.4	5.9	6.2	3.4	3.5	3.3	1.02	2.8
12	38.4	31.0	34.7	7.2	7.6	6.8	2.71	-
13	35.2	42.5	38.8	8.0	7.4	8.5	3.31	-
14	1.6	1.5	1.6	0.9	0.8	1.0	0.64	0.7
15	4.0	4.5	4.2	2.6	2.5	2.8	0.72	1.6

Lab. nr.	mval Cl/ltr.						E.C. gem.	Δ elektrode routinelab.
	elektrode			routinelab.				
	enkv.	duplo	gem.	gem.	enk.	duplo		
8516	0.7	0.6	0.6	0.2	0.0	0.4	0.40	0.4
17	7.2	7.4	7.3	7.2	7.6	6.7	2.10	0.1
19	5.1	4.9	5.0	4.7	4.6	4.8	3.08	0.3
21	7.2	6.5	6.8	5.8	6.1	5.6	2.73	1.0
22	4.1	3.4	3.8	2.6	2.4	2.7	1.18	1.2
23	2.6	5.4			3.3	3.0	2.18	-
24	2.7	2.8	2.8	2.2	2.2	2.2	1.55	0.6
25	6.3	2.6			2.2	1.9	1.82	-

De cijfers van Δ Elektrode/Routine en de E.C. werden uitgezet in een correlatiediagram. De correlatie was slecht.

De monsters 8512 en 8513 geven te denken, temeer omdat de bijbehorende E.C. ook wel voorkomt met betere overeenkomst.

Enkele grondmonsters werden nu bepaald. Standaarden en monsters werden 1:1 vermengd met KNO_3 1 m.

Resultaat Tabel V.

Tabel V.

Lab. nr.	mval Cl/ltr.	
	elektrode	routine
8826	4.32	3.98
27	4.70	4.18
28	>20	7.58
29	6.64	4.42
30	11.2	4.20
31	12.2	3.85
32	13.2	3.57
33	10.8	2.72
34	5.62	2.74
35	5.86	2.58
36	2.26	1.30

Van enkele watermonsters werd het Cl-gehalte bepaald, waarbij monsters en standaarden 1:1 werden vermengd met een oplossing genoemd in het artikel: "Applications of ionselective-electrodes" van W.E. Bazelle. De oplossing bevat 5 m. NaNO₃ in 0.25 m HAc en 0.25 m NaAc. Het resultaat was slechte overeenkomst met de titr. methode (tabel VI).

Tabel VI.

Lab. nr.	mg Cl/ltr.	
	elektrode	titrimetrisch
166	447	292
167	305	229
168	575	542
169	483	502
170	94	101
171	253	180
173	253	202
174	266	217
175	312	220
176	277	220
177	625	553

Enkele synthetisch bereidde monsters werden nu gemeten (tabel VII).
Meting mV's.

Tabel VII.

mval Cl/ltr.	gemeten
2.0	1.92
2.5	2.50
4.0	3.85
7.5	7.3

Enkele watermonsters werden nu gemeten met de Corning-elektrode, waarmee alle metingen tot nu toe uitgevoerd waren en met een Orion-elektrode, (beide solid-state). Tabel VIII.

Tabel VIII.

Lab. nr.	mg Cl/ltr.		Orion conc. afl.	titr.
	Corning mV-afl.	conc. afl.		
953	550	635	600	514
954	305	309	330	263
956	>1000	1092	-	858
959	79	81	70	58
960	130	138	-	102
961	190	192	182	144

Uit tabel VII en VIII kan geconcludeerd worden, dat de oorzaak van de afwijkende cijfers bij de Cl-elektrode moet liggen in de ionensterkte of de aanwezigheid van een storend ion.

Het onderzoek is in augustus 1973 afgebroken en zal weer voortgezet worden, zodra hiervoor tijd beschikbaar is.