

db

Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk

A
2
B
50

276

Onderzoek naar calcium-organo-komplexen in
verzadigingsextrakten met behulp van
anionenwisselaars.

BIBLIOTHEEK
PROEFSTATION voor de GROENTEN- en
FRUITTEELT onder GLAS te NAALDWIJK

door: S.S. de Bes
P.A. van Dijk

Naaldwijk, januari 1975

222 1873

A
2
B
50

21 + 251

Stamboek no. 6855

Onderzoek naar calcium-organo-komplexen in verzadigingsextrakten met behulp van anionenwisselaars.

<u>Inhoud:</u>	<u>pagina:</u>
Inleiding	1
Methodiek	1
Onderzoek	2
Samenvatting/Konklusie	9
Literatuur	10
Bijlagen (1 t/m 6)	

Proefstation Naaldwijk, Researchlab
januari 1975

S.S. de Bes
P.A. van Dijk

Inleiding:

Op verzoek van ir. J.J. v.d. Ende werd een onderzoek ingesteld naar de aanwezigheid van calcium-organo-komplexen in verzadigings-extrakten. De aanwezigheid van deze complexen werd verondersteld naar aanleiding van de resultaten, welke werden behaald bij het onderzoek van 85 grondmonsters waarbij de ionsamenstelling van het pers- en het verzadigingsextrakt werd bepaald en waarbij in veel gevallen de kationensom hoger dan de anionensom werd gevonden. Een veronderstelling waarbij gedacht werd aan het meebepalen van complex-gebonden calcium aan organische zuren en derhalve te hoge calciumcijfers kan slechts bewaarheid worden nadat dergelijke complexen zijn aangetoond.

Hoewel de verschillen tussen de kat- en anionensom voor het pers-extrakt het grootst waren werd onderzoek verricht in het verzadigingsextrakt, omdat luchtdroog materiaal van de toenmaals onderzochte monsters nog voorradig was.

Methodiek:

Reeds in 1969 werd door De Bes (1) een proefje gedaan, waarbij norit werd gebruikt om de organische stof uit het extrakt te verwijderen. De hierbij gebruikte norit SX1 bleek echter weinig geschikt, temeer daar het uitwassen een nogal bewerkelijke procedure was.

Gezocht werd naar een alternatief, waarbij in eerste instantie werd gedacht aan het leiden van de oplossing met eventueel aanwezige calcium-organo-komplexen over een kolom met sterkbasische anionenwisselaar.

De humuszuurrestionen met de daaraan gekomplexeerde calcium zouden dan op de wisselaar achter blijven, het calcium in ionaire vorm blijft dan in de oplossing achter. Door vooraf en achteraf Ca. te bepalen zal het verschil als gekomplexeerd calcium kunnen worden aangemerkt. Tevens kan ter controle na het leiden over de wisselaar de kleur van de oplossing worden gemeten, teneinde met zekerheid te kunnen stellen dat alle organische stof uit het extrakt is verwijderd.

Bepaling van calcium en kleur is uitgevoerd volgens het voorschrift in gebruik zijnde op het researchlab van het Proefstation. (bijlagen 1 en 2).

De bepalingen van natrium, kalium en magnesium (waarover later in

dit verslag wordt geschreven) zijn eveneens volgens de gebruikelijke voorschriften uitgevoerd (bijlagen 3, 4 en 5).

Onderzoek:

Begonnen werd met een oriënterend en vergelijkend proefje, waaruit zou moeten blijken of de voorgenomen methodiek tot het beoogde resultaat zou kunnen leiden.

Hiertoe werden een tweetal verzadigingsextrakten bereid van humeuze gronden met een hoog calciumgehalte. Tevens werd een oplossing van CaCl_2 bereid met een vergelijkbaar calciumgehalte.

Van de extrakten en de oplossing werden porties van 5 ml. geleid over een kolom sterkbasische anionenwisselaar in OH-vorm ter vergelijking werd dit herhaald met andere 5 ml-porties over kolommen gegraneerde koolstof en sterkzure kationenwisselaar.

In alle drie de gevallen werd geëlueerd met gedemineraliseerd water tot 50 ml. en werd Ca en kleur in het eluaat bepaald.

De resultaten hiervan staan in tabel 1:

Kolom	kleur % T			Ca meq l ⁻¹		
	KV 8	V 6	Ca-opl.	KV 8	V 6	Ca-opl.
geen	29	30	100	42.8	44.3	34.7
anionwisselaar	89	90	98	37.8	40.1	33.6
koolstof	68	75	98	17.1	11.6	2.3
kationwisselaar	30	31	92	0.1	0.1	0.0

tabel 1: Vergelijking kat-anionenwisselaar en koolstof voor verwijdering organische stof uit extrakt.

Naar aanleiding van tabel 1 kunnen de volgende punten worden opgemerkt:

- 1 De sterkbasische anionenwisselaar verwijdert inderdaad de organische stof uit het extrakt getuige de sterke toename van het percentage transmissie.
- 2 Koolstof doet dit veel minder en een sterke zure kationenwisselaar volgens verwachting in het geheel niet.
- 3 De sterkbasische anionenwisselaar blijkt meer calcium te binden uit de extrakten dan uit de CaCl_2 -oplossing (verschil ± 3 meq Ca liter⁻¹).
- 4 Koolstof absorbeert grote hoeveelheden calcium uit zowel extrakten als uit de CaCl_2 -oplossing.

5 Dat de sterkzure kationenwisselaar vrijwel al het calcium uit de extrakten en de CaCl_2 -oplossing bindt is normaal.

Theoretisch zou echter zijn te verwachten dat het eventueel gekomplexeerde calcium aan organische stof in oplossing zou blijven, daar er geen binding van organische stof aan de wisselaar plaatsvindt.

Wanneer er net zoveel calcium in oplossing was gebleven als er door de sterkbasische anionenwisselaar was gebonden ($\pm 3 \text{ meq Ca liter}^{-1}$), dan zou de complexering van calcium aan organische stof in het extrakt goeddeels zijn aangetoond.

Verder experimenteren met koolstof en sterkzure kationenwisselaar werd niet zinvol geacht. Voornamelijk door de sterkere verlaging van de calciumgehalten in de extrakten dan die in de CaCl_2 -oplossing werd het onderzoek toegespitst op het gebruik van de sterkbasische anionenwisselaar DOWEX 21K.

BDH(2) geeft richtlijnen voor wat betreft samenstelling en het werken met deze anionenwisselaar.

Een uittreksel hiervan en de concrete werkwijze, welke werd gevolgd zijn beschreven in bijlage 6. Tevens werd besloten dat niet alleen calcium, hoewel dit de hoofdzaak blijft, maar tevens de andere meest voorkomende kationen (Mg, Na en K) in ogenschouw te nemen.

De oplossing zonder organische stof werd derhalve aangepast, in plaats van een CaCl_2 -oplossing werd de referentie-oplossing als volgt bereid:

8 meq Na_2SO_4 ; 5 meq K_2SO_4 ; 10 meq MgSO_4 ; 25 meq CaCl_2 en 10 meq $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ per liter.

Porties van 5 ml. extrakt en referentie-oplossing werden geleid over zowel een kolom Dowex 21K in Cl-vorm als over een kolom Dowex 21K in OH-vorm. Geëlueerd werd tot 100 ml. Na en K werden door middel van vlamemissie- en Ca en Mg door middel van atoomabsorptiespektrofotometrie bepaald.

De kleur werd spektrofotometrisch bepaald. De resultaten zijn in tabel 2 gegeven:

	Na meq. l^{-1}			K meq. l^{-1}			Ca meq. l^{-1}			Mg meq. l^{-1}			kleur % T.		
	-	OH	Cl	-	OH	Cl	-	OH	Cl	-	OH	Cl	-	OH	Cl
rond KV 8	8.4	17.0	8.8	1.9	2.0	2.0	41.4	42.1	42.6	14.0	9.5	13.9	50	73	93
rond V 6	11.4	22.1	11.7	3.8	3.9	4.1	44.8	44.4	45.5	11.8	8.5	11.8	53	80	96

	Na meq. l ⁻¹			K meq. l ⁻¹			Ca meq. l ⁻¹			Mg meq. l ⁻¹			kleur % T.		
	-	OH	Cl	-	OH	Cl	-	OH	Cl	-	OH	Cl	-	OH	Cl
eferentie-opl.	8.4	8.4	8.1	5.1	5.0	5.1	35.8	34.0	35.6	11.4	5.8	11.4	99	89	99

tabel 2: Uitwisseling over Dowex 21K in OH- en Cl-vorm.

Elueren tot 100 ml.

Aan de hand van tabel 2 kan het volgende worden opgemerkt:

- 1 De organische stof wordt zowel door Dowex 21K in de OH-vorm als in de Cl-vorm uit de grondextrakten verwijderd.

Hoewel dit aan de kleurcijfers van de eluaten na de OH-vorm niet is te zien, daar er een troebeling in deze eluaten is ontstaan.

- 2 Deze troebeling wordt mogelijk veroorzaakt door onoplosbaar magnesiumhydroxyde, waarvoor de afname van de magnesiumgehalten in de eluaten na de OH-vorm een aanwijzing is.

- 3 De stijging van de natriumgehalten is mogelijk te verklaren uit een niet volledig uitwassen van de gebruikte natriumhydroxyde bij de omzetting van Dowex 21K van de Cl-vorm in de OH-vorm.

- 4 In de eluaten na de Cl-vorm worden geen verschillen gevonden ten opzichte van de niet geëlueerde oplossingen.

Mogelijk is hier te langdurig geëlueerd. Geprobeerd werd of elueren tot 50 ml. in de Cl-vorm effect heeft op de kationgehalten. De resultaten hiervan zijn te vinden in tabel 3:

	Na meq.l ⁻¹		K meq.l ⁻¹		Ca meq.l ⁻¹		Mg meq.l ⁻¹	
	-	Cl	-	Cl	-	Cl	-	Cl
grond KV 8	8.5	8.8	2.2	2.2	41.7	41.8	14.2	14.5
grond V 6	11.3	11.5	3.2	3.2	44.4	44.5	11.9	12.0
referentie-opl.	8.2	8.2	5.6	5.6	34.3	34.1	11.6	11.4

tabel 3: Uitwisseling over Dowex 21K in Cl-vorm.

Elueren tot 50 ml.

Uit tabel 3 blijkt het terugbrengen van het eluaat tot 50 ml. geen invloed te hebben op de kationgehalten daar er geen reële verschillen werden gevonden tussen wel en niet over Dowex 21K in Cl-vorm geëlueerde oplossingen.

Daar er bij het oriënterend proefje uit tabel 1 wel degelijk verschillen werden gevonden in calciumgehalten tussen voor en na elueren, namelijk 4 en 5 meq Ca per liter in de extrakten en 1 meq Ca per liter in de CaCl₂-oplossing, werd weer teruggegrepen op dit

uitgangspunt. In tabel 1 werd echter nog alleen Ca onderzocht en nu werd deze proef herhaald met alle kationen en met vers bereide extrakten.

Tevens werd extra aandacht besteed aan het uitwassen van de loog bij de omzetting in de OH-vorm van de wisselaar.

Er werd niet alleen uitgewassen tot loogvrij ten opzichte van lakmoes naar volgens bijlage 6 met 20 BV gedemineraliseerd water.

De resultaten zijn vermeld in tabel 4:

	Na meq.l ⁻¹		K meq.l ⁻¹		Ca meq.l ⁻¹		Mg meq.l ⁻¹	
	-	OH	-	OH	-	OH	-	OH
grond KV 8	7.7	7.8	1.8	1.8	35.3	35.2	12.9	3.0
grond V 6	11.2	11.2	2.8	2.8	40.2	40.6	11.3	5.2
referentie-opl.	7.9	8.0	5.0	5.1	31.6	30.6	11.2	7.4

tabel 4: Uitwisseling over Dowex 21K in OH-vorm.

Elueren tot 50 ml.

Aan de hand van tabel 4 kan het volgende worden opgemerkt:

- 1 De Na-stijging blijkt inderdaad te zijn verdwenen, zodat er voldoende is uitgewassen.
- 2 De daling in Mg is nog meer uitgesproken zichtbaar Ca(en K) blijken opnieuw geen verschillen te vertonen.

Derhalve moet voorlopig worden gekonkludeerd, dat er met behulp van Dowex 21K sterkbasische anionenwisselaar geen calcium-organo-complexen in de verzadigingsextrakten kan worden aangetoond op de hierboven beschreven werkwijze.

Na de geringe resultaten met Dowex 21K werd er met behulp van een andere anionenwisselaar verder geëxperimenteerd, Hiervoor werd de basische anionenwisselaar "Deacidite KMP ook wel Zerolit KMP" gekozen omdat deze anionenwisselaar speciaal geschikt is voor het binden van organische moleculen uit een oplossing.

Het is makroporeus en heeft quaternaire ammoniumgroepen als functionele groepen en wordt geleverd in de chloridevorm.

De werkwijze is verder gelijk aan die bij Dowex 21K.

Opnieuw werden 5 ml-porties over een kolom geleid en geëluëerd met gedemineraliseerd water tot 50 ml. In de oplossingen en eluaten werd weer Na, K, Ca en Mg bepaald en tevens de kleur en de pH.

De resultaten hiervan staan vermeld in tabel 5.

	Na meq.l ⁻¹		K meq.l ⁻¹		Ca meq.l ⁻¹		Mg meq.l ⁻¹		kleur %T		pH	
	-	KMP	-	KMP	-	KMP	-	KMP	-	KMP	-	KMP
grond KV 8	7.8	8.0	1.9	2.0	39.0	38.9	13.4	13.3	33	92	6.3	3.5
grond V 6	10.8	11.0	2.9	3.0	43.5	44.1	11.9	11.8	28	91	6.7	3.6
referentie-opl.	7.9	8.0	5.4	5.7	35.3	34.7	11.7	11.6	99	97	5.8	3.8

tabel 5: Uitwisseling over Zerodit KMP in Cl-vorm. Elueren tot 50 ml.

Uit tabel 5 blijkt duidelijk dat:

- 1 De organische stof uit de extrakten goed wordt geabsorbeerd.
- 2 De kationenconcentraties nauwelijks verschillen te zien geven na elueren over Zerolit KMP.
- 3 De pH van de eluaten beduidend lager is dan de pH van de niet geëluëerde oplossingen.

Nu er na experimenteren met twee soorten anionenwisselaar nog geen resultaat werd gevonden, werd vervolgens een proef opgezet waarbij uitgegaan werd van een calciumcomplex. Hiervoor werd het Ca-EDTA-komplex gekozen. Nagegaan werd:

- 1 of het gekomplexeerde calcium in oplossing wordt meebepaald, hetgeen wel te verwachten is bij de bepaling door middel van atoomabsorptie.
- 2 of het gekomplexeerde calcium na uitwisselen inderdaad aan het komplexvormeranon (ligand) gebonden blijft, hetgeen slechts na te gaan is, wanneer er wordt uitgegaan van een oplossing waarvan met zekerheid is te stellen dat er een calciumcomplex aanwezig is.

Een Ca-EDTA-oplossing werd als volgt bereid: 2.94 gram CaCl₂ 2 aq en 7.44 gram EDTA-Na₂ werd opgelost in 1.0 liter gedemineraliseerd water, hetgeen overeenstemt met 40 meq Ca-EDTA per liter.

Porties van 5 ml. werden over de volgende kolommen met anionenwisselaar geleid: Dowex 21K in Cl-vorm, idem in OH-vorm en Zerolit KMP.

Geëluëerd werd er met gedemineraliseerd water tot 50 ml.

In de eluaten werd Ca en pH bepaald waarvan de resultaten in tabel 6 zijn gegeven:

kolom	Ca meq l ⁻¹	pH
geen	40.8	3.7
Zerolit KMP	39.5	2.5
Dowex 21K-Cl	39.2	6.6
Dowex 21K-OH	3.4	11.6

tabel 6: Uitwisseling van CaCl₂/EDTA-Na₂-oplossing over diverse anionwisselaars. Elueren tot 50 ml.

Uit tabel 6 blijkt dat het calciumgehalte na uitwisseling over Dowex 21K in OH-vorm sterk te zijn gedaald, terwijl gelijktijdig de pH sterk is gestegen. De pH-stijging wordt verklaard door de uitwisseling van OH-ionen.

De konditionele-stabiliteitskonstante van het Ca-EDTA-komplex is bij pH 11.6 gelijk aan de bruto-stabiliteitskonstante.

Terwijl bij pH 3.7 de konditionele-stabiliteitskonstante veel lager is en er van complexvorming veel minder sprake is, zijn de onveranderde Ca-gehalten in de eluaten na de kolommen Zerolit KMP en Dowex 21K in Cl-vorm goed verklaarbaar.

Derhalve is er eigenlijk niet uitgegaan van een oplossing met een gekomplexeerde calciumverbinding. Wanneer we de CaCl₂/EDTA-Na₂-oplossing alkalisch maken, dan treedt er wel de beoogde complexvorming op. Opnieuw werden porties van 5 ml over de drie kolomvullingen geleid en in de eluaten Ca en pH bepaald.

kolom	Ca meq l ⁻¹	pH
geen	39.7	10.8
Zerolit KMP	9.6	2.4
Dowex 21K-Cl	2.2	7.1
Dowex 21K-OH	2.6	11.9

tabel 7: Uitwisseling van Ca-EDTA-oplossing over diverse anionwisselaars. Elueren tot 50 ml.

Hieruit blijkt duidelijk dat er thans complexering is opgetreden. Na uitwisseling is er in alle gevallen een sterke daling van het calciumgehalte. Daar er in de niet geëlueerde oplossing alle calcium werd gevonden kan het volgende worden gekonkludeerd:

- 1 het gekomplexeerde calcium wordt inderdaad meebepaald bij analyse door middel van atoomabsorptie.
- 2 het gekomplexeerde calcium blijft na uitwisseling aan het anion gebonden.
- 3 de zuurgraad van de oplossing heeft grote invloed op de vorming van het kompleks.

Uit de laatste opmerking over de pH-invloed bij de stabiliteit van het Ca-EDTA-komplex kwam de veronderstelling naar voren, dat iets dergelijks ook wel eens bij Ca-organokomplexen in een extrakt een belangrijke rol kan spelen. Een onderzoek hiernaar werd als volgt opgezet:

Twee verzadigingsextrakten van luchtdroge grond met een groot verschil in zuurgraad werden bereid. Deze extrakten werden door toevoeging van verdund sterk zuur of loog gevarieerd in pH (trajekt pH4 tot pH13). Bij de verschillende pH's van het extrakt werd uitgewisseld over een kolom Dowex 21K in Cl-vorm, gezien het neutrale eluaat en de gehandhaafde kompleksverbinding in tabel 7.

De verzadigingsextrakten werden bereid van de grondmonsters KV 8 (pH extrakt 4.8) en KV 6 (pH extrakt 7.7). In het geval van monster KV 8 werden de pH-waarden verhoogd tot pH 7.6 - 9.5 - 11.0 en 12.0. In het geval van monster KV 6 werd de pH tweemaal verlaagd tot pH 4.2 en 6.4 en ook tweemaal verhoogd tot pH 10.6 en 12.7. Hiervan werden 5 ml-porties over de kolom anionenwisselaar geleid en geëluëerd tot 50 ml, waardoor er een 10-voudige verdunning wordt gemaakt.

Derhalve werd in de eluaten en in 10-voudige verdunningen de pH bepaald. In de extrakten en eluaten werd uiteraard ook calcium bepaald.

Resultaten hiervan zijn in tabel 8 gegeven:

behandeling verz.extr. + pH	pH extr.	pH verd.	pH-eluaat	Ca-extr. meq l ⁻¹	Ca-eluaat meq l ⁻¹
grond KV 8 -	4.8	6.2	6.9	34.9	36.6
grond KV 8 + pH	7.6	6.4	6.6	34.9	35.4
grond KV 8 + pH	9.5	7.2	6.3	35.4	35.0
grond KV 8 + pH	11.0	10.0	6.5	34.6	34.9
grond KV 8 + pH	12.8	11.9	7.0	32.7	34.5

behandeling verz.extr. + pH	pH extr.	pH-verd.	pH-eluaat	Ca.extr, meq l	Ca-eluaat meq l
grond KV 6 - pH	4.2	4.7	6.6	30.2	31.2
grond KV 6 - pH	6.4	6.9	7.0	30.6	31.2
grond KV 6 -	7.7	7.0	7.0	30.9	31.2
grond KV 6 + pH	10.6	9.5	7.0	30.6	31.2
grond KV 6 + pH	12.7	11.7	7.6	29.6	29.4

tabel 8: pH-invloed op vorming calciumorganokomplexen in verza-
digingsextrakten.

In tabel 8 is duidelijk zichtbaar dat de eluaten vrijwel neutraal reageren. Verder blijken er geen van de wisselende pH's afhankelijke, verschillen in calciumgehalten voor en na elueren te bestaan. De verschillen die er bestaan zoals tabel 8 aangeeft, zijn dermate klein dat ze volslagen onbetrouwbaar zijn.

Samenvatting / Konklusie:

Een onderzoek naar de aanwezigheid van calcium-organo-komplexen in grondextrakten werd uitgevoerd teneinde hieruit de verschillen tussen de kat- en anionensom te kunnen verklaren bij de samenstelling van de ionenbalans.

Door omstandigheden gedwongen werd getracht te werken in verza- digingsextrakten welke geleid werd over diverse soorten anionen- wisselaars. Hierbij werd gezocht naar de juiste methodiek en de pH-invloed. In geen enkel geval werd duidelijk calciumkomplexering aan organische stof aangetoond volgens de in dit rapport beschre- ven methoden.

Mogelijkerwijs is in het verza- digingsextrakt deze complexering, zo deze al mocht bestaan, zo gering dat aantoning op vermelde wijze niet kan plaatsvinden, te meer daar de verschillen tussen kationen- anionensom bij de persextrakten meer uitgesproken zijn.

Om deze verschillen te verklaren zal alleen onderzoek in het pers- extrakt, uitgevoerd op de in dit verslag beschreven wijze, tot een meer betrouwbare uitspraak kunnen leiden.

Literatuur:

- 1 Bes S.S. de-
Komplexering van calcium aan organische stof in een extrakt.
Intern verslag Proefstation Naaldwijk (oktober 1969).

- 2 B.D.H.
Ion exchange resins. fifth edition (january 1971).

Calciumbepaling.

Apparatuur:

maatkolven, 100 ml.

atoomabsorptie-spektrofotometer, Techtron AA-5.

Reagentia:

calciumhoofdstandaardoplossing, 1000 ppm Ca.

Vul de inhoud van 1 ampul Titrisol nr. 9943 aan tot 1.0 liter met gedemineraliseerd water.

calciumtussenstandaardoplossing, 20 ppm Ca.

5.0 ml hoofdstandaardoplossing aanvullen tot 250.0 ml met gedemineraliseerd water.

strontiumchlorideoplossing, 20.000 ppm Sr.

Los 60.9 gram $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{ aq}$ p.a. op in 1 liter gedemineraliseerd water.

standaardoplossingen, 0 - 8 ppm Ca.

0 ppm calcium; 0. ml tussenstandaardoplossing en 5 ml Sr-oplossing aanvullen tot 100.0 ml met gedemineraliseerd water.

1 ppm calcium; 5.0 ml idem

2 ppm calcium; 10.0 ml idem

4 ppm calcium; 20.0 ml idem

6 ppm calcium; 30.0 ml idem

8 ppm calcium; 40.0 ml idem

Gemaakte standaardreeks steeds controleren ten opzichte van de vorige.

Uitvoering van de analyse:

Van oppervlaktewater, 1:5 extrakten en volume-extrakten 5.0 ml pipetteren en samen met 5 ml Sr-oplossing aanvullen tot 100.0 ml met gedemineraliseerd water. Van drainwater, pers- en verzadigingsextrakten 2.0 ml pipetteren en samen met 5 ml Sr-oplossing aanvullen tot 100.0 ml met gedemineraliseerd water.

In deze verdunningen rechtstreeks Ca meten met behulp van Techtron AA-5.

Instelling atoomabsorptie-spektrofotometer:

lampvoeding: 3 mA

golflengte: 4227 Å^o

spleetbreedte: 100 um ~ 3.4 Å^o

damping: C

lucht: toevoer 2 atm. op gas-control-unit circa 20 p.s.i.

acetyleen: toevoer 0.7 atm. op flowmeter "3¼".

Zoek alvorens te meten de volgende optimale condities:

stand hollekathodelamp; gevoeligste golflengte; juiste stand van de brander en verstuiver; controleer de gastoevoer (acetyleen) op gevoeligheid.

Meet vervolgens eerst de standaardreeks, daarna de monsters en tenslotte opnieuw de standaardreeks.

Eventuele extra verdunningen uitvoeren in maatkolven en eindconcentratie van Sr in de meetoplossing op 1000 ppm brengen.

Berekening:

De via de ijkkurve verkregen resultaten staan in ppm Ca, zodat aflezing x verdunningsfaktor x $\frac{2}{40.08}$ = mval Ca per liter.

Resultaten opgeven in 2 decimalen.

Kleurmeting van waterApparatuur:

erlenmeyers: 50 ml.

filtreerpapier: Whatman 540, \emptyset 12.5 cm.

spektrofotometer; Zeiss PMQ II

Reagentia: Geen.

Uitvoering van de meting:

Filtreer de te meten monsters over filtreerpapier Whatman 540 in erlenmeyers van 50 ml.

Meet de transmissie van de monsters met behulp van spektrofotometer.

Instelling:

lamp: waterstoflamp H 30 DS.

golflengte: 314 nm.

spleetbreedte: 0.02 mm.

filter: 0

detector: vervielfacher (fotomultiplicator).

damping: I

Meet ten opzichte van gedemineraliseerd water in 1 cm kuvetten.

Instellen op 100.0 % T. Bepaal eerst de korrektiewaarde voor elk van de gebruikte kuvetten afzonderlijk. Noteer voor elk monster de gebruikte kuvet met bijbehorende korrektiewaarde.

Meet de monsters in duplo.

Aflezen in 1 decimaal.

Berekening:

De korrektiewaarde voor de kuvet: $(100.0 - \text{blanco}) \% T$.

deze kan dus zowel positief als negatief zijn.

Bij de enkelvoudige metingen de bijbehorende korrektiewaarde algebraïsch optellen.

Resultaten middelen en opgeven in 1 decimaal in % T.

NATRIUM BEPALING.

Apparatuur:

maatkolven, 50 ml en 25 ml.

spektrofotometer, Zeiss PMQ 11 met vlamset FA 1.

Reagentia:

zoutzuur, HCl; 38%; p.a.

zoutzuur, HCl; 0,5 n; p.a.:

40 ml 38% zoutzuur aanvullen tot 1,0 l met gedemineraliseerd water.

zoutzuur, HCl; 0,1 n; p.a.:

8,0 ml 38% zoutzuur aanvullen tot 1,0 l met gedemineraliseerd water.

hoofdstandaardoplossing, 500 mg natrium per liter:

1,2708 g natriumchloride, NaCl; p.a., oplossen in en aanvullen met gedemineraliseerd water tot 1000,0 ml. De oplossing stellen op $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 n.

Pipetteer 10,0 ml van de oplossing in een erlenmeyer van 100 ml.

Breng het volume op 25 ml met gedemineraliseerd water. Blanco

bepaling meenemen. Voeg toe 1 ml mengindicator (gebruiksooplossing) en titreer tot de kleuromslag van geel naar licht violet.

Het gehalte bedraagt: $(V_t - V_o) \times t \times 23,0 \times \frac{1000}{10}$ mg.

$(V_t - V_o)$ = ml getitreerd - blanco

t = titer $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

standaardoplossingen; 0,05 n aan HCl:

0,0 mg Na per liter; 0,0 ml van de hoofdstandaard afpipetteren, toevoegen 100 ml 0,5 n HCl en aanvullen met gedemineraliseerd water tot 1000,0 ml.

Bewaren in een polyaethyleen fles.

2,5 mg Na per liter; 5,0 ml idem

5,0 mg Na per liter; 10,0 ml idem

10,0 mg Na per liter; 20,0 ml idem

15,0 mg Na per liter; 30,0 ml idem

25,0 mg Na per liter; 50,0 ml idem

Uitvoering van de analyse.

Van pers- en verzadigingsextracten 2,0 ml, van watermonsters 5,0 ml in een maatkolfje van 50 ml pipetteren. Van de 1:5 extracten 5,0 ml in een maatkolfje van 25 ml pipetteren. Met elke serie twee blanco's meenemen. Voeg toe aan de 50 ml maatkolfjes 5 ml 0,5 n HCl en aan de 25 ml maatkolfjes 2,5 ml 0,5 n HCl. Vul aan met gedemineraliseerd water. Van deze verdunningen en van de standaardoplossingen de natriumconcentratie meten met de Zeiss spektrofotometer met vlamset. Voor de bediening van de Zeiss spektrofotometer, zie het voorschrift: "Meetmethodiek met de Zeiss spektrofotometer."

Berekening van de uitkomsten.

De via de standaardcurve verkregen resultaten staan in mg Na per liter.

$$x \frac{A}{23,0 \times B} = \text{mval Na per liter.}$$

A = ml van het gebruikte maatkolfje

B = ml gepipetteerd extract.

Resultaten opgeven in 2 decimalen.

KALIUM BEPALING.

Apparatuur:

maatkolven, 25 ml.

spektrofotometer, Zeiss PMQ 11 met vlamset FA 1.

Reagentia:

hoofdstandaard, 1000 mg kalium per liter:

1,9070 g kaliumchloride, KCl; p.a., oplossen in en aanvullen met gedemineraliseerd water tot 1000,0 ml.

De oplossing stellen op $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 n.

Pipetteer 10,0 ml van de oplossing in een erlenmeyer van 100 ml. Breng het volume op 25 ml met gedemineraliseerd water. Blanco bepaling meenemen. Voeg toe 1 ml mengindicator (gebruiksooplossing) en titreer tot de kleuromslag van geel naar licht violet. Het gehalte bedraagt: $(V_t - V_o) \times t \times 39,1 \times \frac{1000}{10}$ mg.

$(V_t - V_o)$ = ml getitreerd - blanco

t = titer $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

standaardoplossingen:

0,0 mg K per liter; 0,0 ml van de hoofdstandaardoplossing afpipetteren, en aanvullen tot 1000,0 ml met gedemineraliseerd water. Bewaren in een polyaethyleen fles.

5,0 mg K per liter; 5,0 ml idem

10,0 mg K per liter; 10,0 ml idem

20,0 mg K per liter; 20,0 ml idem

30,0 mg K per liter; 30,0 ml idem

50,0 mg K per liter; 50,0 ml idem

Uitvoering van de analyse:

Voordat de pH in de pers- en verzuigingsextracten is bepaald, 2,0 ml pipetteren in maatkolfjes van 25 ml en aanvullen met gedemineraliseerd water. Van deze verdunningen en van de standaardoplossingen de kaliumconcentratie meten met de Zeiss spektrofotometer, zie het voorschrift: "Meetmethodiek met de Zeiss spektrofotometer".

Van watermonsters en van de 1:5 extracten kan de kaliumconcentratie onverdund gemeten worden. Voor watermonsters de standaardoplossingen van 0-50 mg K per liter gebruiken, voor de 1:5 extracten de standaardoplossingen van "grond" (0-30 mg K₂O/200 ml) gebruiken (zie het betreffende voorschrift).

Berekening van de uitkomsten:

Pers- en verzadigingsextracten;

De via de standaardcurve verkregen resultaten staan in mg K per liter. $x \frac{25 \times 1}{2 \times 39.1}$ (= x 0,320) = mval K per liter.

Watermonsters;

De via de standaardcurve verkregen resultaten staan direkt in mg K per liter. $x \frac{1}{39.1}$ (= x 0,0256) = mval K per liter.

1:5 extracten;

De via de standaardcurve verkregen resultaten staan in mg K₂O per 200 ml. $x \frac{5 \times 1 \times 78.2}{39.1 \times 94.2}$ (= x 0,106) = mval K per liter.

MAGNESIUMBEPALING.

Apparatuur:

maatkolven; 100 ml.

atombuurtje-spektrofotometer, Techtron AA-5.

Reagentia:

magnesiumhoofdstandaardoplossing, 1000 ppm Mg.

Vul de inhoud van 1 ampul Titrisol nr. 9949 aan tot 1.0 liter met gedom.water.

magnesiumtussenstandaardoplossing A; 10 ppm Mg.

5.0 ml hoofdstandaardoplossing aanvullen tot 500.0 ml met gedom.water.

magnesiumtussenstandaardoplossing B, 2 ppm Mg.

20.0 ml tussenstandaardoplossing A aanvullen tot 100.0 ml met gedom.water.

strontiumchlorideoplossing, 20.000 ppm Sr.

Los 60.9 gram $SrCl_2 \cdot 6aq$ p.a. op in 1 liter gedom.water.

standaardoplossingen I, 0-0.6 ppm Mg.

0 ppm magnesium; 0 ml tussenstandaardoplossing B en 5 ml Sr-oplossing aanvullen tot 100.0 ml met gedom.water.

0.1 ppm magnesium; 5.0 ml idem

0.2 ppm magnesium; 10.0 ml idem

0.4 ppm magnesium; 20.0 ml idem

0.6 ppm magnesium; 30.0 ml idem

standaardoplossingen II, 0-2.0 ppm Mg.

0 ppm magnesium; 0 ml tussenstandaardoplossing A en 5 ml Sr-oplossing aanvullen tot 100.0 ml met gedom.water.

0.5 ppm magnesium; 5.0 ml idem

1.0 ppm magnesium; 10.0 ml idem

1.5 ppm magnesium; 15.0 ml idem

2.0 ppm magnesium; 20.0 ml idem

Gemaakte standaardreeksen steeds controleren t.o.v. de vorigen.

Uitvoering van de analyse:

De watermonsters en de diverse waterige extracten verdunnen als volgt:

1:5 extracten en oppervlaktewater: $20 \times (5.0 \text{ ml monster} + 5 \text{ ml Sr-oplossing} \rightarrow 100.0 \text{ ml})$ pers, verzadigings en 1:1½ -volume en 1:2 volume extracten en drainwater: $50 \times (2.0 \text{ ml monster} + 5 \text{ ml Sr-oplossing} \rightarrow 100.0 \text{ ml})$

Mg-gehalten > 8.2 mval/liter als volgt verdunnen:

eerst 5.0 ml \rightarrow 100.0 ml met gedem.water, hieruit 10.0 ml + 5 ml Sr-oplossing \rightarrow 100.0 ml (dus 200 x).

In deze verdunningen rechtstreeks Mg meten m.b.v. Techtron AA-5.

Instelling:

lampcurrent : 3 mA
golflengte : 2852 Å^o
spleetbreedte : ca. 50 μ m \sim 1.7 Å^o
lucht : toevoer 2 atm, op gas-control-unit ca. 20 p.s.i.
acetyleen : toevoer 0.7 atm, op flowmeter "3".

Zoek alvorens te gaan meten de volgende optimale condities:

stand holle kathodelamp; gevoeligste golflengte; juiste stand van brander en verstuiver en controleer gastoevoer op gevoeligheid (acetyleen).

Meet vervolgens eerst standaardreeks I, daarna de monsters en opnieuw standaardreeks I.

Monsters die een hoger meetsignaal geven dan standaard 0.6 ppm kunnen zonder verdunning worden gemeten t.o.v. standaardreeks II, waarbij de brander iets wordt geroteerd.

Eventuele extra verdunningen uitvoeren met gedem.water, waarin opgelost 1000 ppm Sr, als verdunningsvloeistof en meten t.o.v. standaardreeks II.

Berekening:

De via de ijkcurve verkregen resultaten staan in ppm Mg.

dus: aflezing $\times \frac{2}{24.31}$ x verdunningsfaktor = mval Mg per liter.

Resultaten opgeven in 2 decimalen.

Richtlijnen voor gebruik Dowex 21K (sterkbasische anionenwisselaar).

Eigenschappen Dowex 21K:

Is equivalent met Dowex-1 doch heeft een betere stabiliteit en heeft een grotere reactiesnelheid.

Dowex-1 met benzyltrimethylammoniumgroepen als functionele groepen is cross-linked met 8% DVB.

Gewoonlijk wordt deze hars in de handel gebracht in de chloride-vorm.

De werkzaamheid van de wisselaar is niet pH gevoelig.

Konditionering van de wisselaar:

Bij gebruik van Dowex 21K in de Cl-vorm is uitwassen met gedemineraliseerd water voldoende.

Zorgvuldig luchtgangen in de kolom verwijderen.

Bij gebruik van Dowex 21K in de OH-vorm moet de kolom als volgt worden gekonditioneerd:

De wisselaar in de Cl-vorm behandelen met 3 BV NaOH 4% en daarna uitspoelen met 20 BV gedemineraliseerd water.

(1 BV = "bed volume" is het volume van de wisselaar: bij dit onderzoek geldt: 1 BV + 8 ml.)

Uitvoering van de analyse:

Van de te elueren vloeistof porties van 5 ml op de kolom brengen en met water elueren tot 50 ml of 100 ml.

Snelheid ca. 7 ml per minuut. Na gepaste verdunning in de eluaten de betreffende bepalingen uitvoeren.