

cb

Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk

A
2
B
50

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

BIBLIOTHEEK
Proefstation voor de Groenten- en
Fruittelt onder Glas te Naaldwijk.

De bepaling van calcium d.m.v.
atomaire absorptie in water en
grond.

door:

S.S. de Bes

P.A. van Dijk

Naaldwijk, maart 1974.

222 1061

A
2
B
50

2513

Stamboek no. 6192

De bepaling van calcium d.m.v. atomaire absorptie in water en grond.

Inhoud:	Pagina:
Inleiding	1
Algemeen	1
Onderzoek:	
Water en waterige extracten	3
Grond	8
Samenvatting	9
Literatuur	10
Bijlagen (1 en 2)	

Researchlab, Proefstation Naaldwijk

maart 1974

S.S. de Bes

P.A. van Dijk

De bepaling van calcium d.m.v. atomaire absorptie in water en grond

Inleiding:

Aan de complexometrische calciumbepaling, waarbij calcium wordt getitreerd met het dinatriumzout van ethyleendiaminetetra-azijnzuur ten opzichte van murexide als indikator, zoals deze op het researchlab wordt uitgevoerd (bijlage 1) kleven een aantal bezwaren.

Allereerst is er de visueel lastig waar te nemen kleuromslag van de indikator. (van rose naar violet)

Vervolgens blijkt de methode aan tal van storingen onderhevig te zijn (1) zoals: ijzer, mangaan, koper en zink etc. verder wordt strontium meegetitreerd. Bij aanwezigheid van hogere magnesiumgehalten verslechtert de kleuromslag. Het grootste probleem bij de uitvoering van deze titratie is wel het zogenaamde terugkleuren, waardoor titreren tot het juiste equivalentiepunt erg moeilijk wordt.

Deze terugkleuring wordt veroorzaakt door fosfaat en is door Van Rodijnen en Van Dijk (2) nagegaan en de noodzakelijke bijdratie werd als onpraktisch ervaren. Een direkt gevolg van het bovenstaande is dan ook, dat veelal calcium niet werd geanalyseerd doch berekend als het verschil tussen de calcium-magnesiumsbepaling en de magnesiumbepaling door middel van atomaire absorptie. De mogelijkheden welke de atomaire absorptietechniek biedt ter verbetering van de bepalingsmethode voor calcium in waterige extracten van grondmonsters en in watermonsters, zijn door onderzoek nagegaan en de resultaten hiervan worden in dit verslag besproken.

Voor de theoretische achtergronden van atomaire absorptie in het algemeen kan worden volstaan met een verwijzing naar een veelheid van literatuur, welke op dit gebied is verschenen, zoals bijv: "Analytische Spectrometrie" door dr. L. de Galan en "Atomic Absorption Spectrophotometry" door J. Rubeska en B. Moldan.

Algemeen:

Door middel van literatuuronderzoek werd nagegaan wat men theoretisch kan verwachten van de AA-methode voor de calciumbepaling. Rubeska en Moldan (3) vermelden een lagere gevoeligheid ten opzichte van de magnesiumbepaling, dit is echter voor ons labora-

torium geen bezwaar daar de te meten calciumconcentraties be-
duidend hoger liggen dan de magnesiumconcentraties.

De storingen bij de calciumbepaling zijn vrijwel indentiek als die
bij de magnesiumbepaling en soms nog sprekender zelfs.

Evenals bij de magnesiumbepaling blijkt de vorming van minder
vluchtige verbindingen in de vlam de hoofdoorzaak van de sto-
ringen te zijn. Veel van deze storingen kunnen worden weggenomen
door een juiste keuze van de brandergassen en een kritische in-
stelling van de branderhoogte. Verder kunnen als storingsonder-
drukkers worden toegevoegd 1000 ppm strontium of 10.000 ppm lan-
taan soms in combinatie met organische verbindingen.

Parker (4) geeft voorkeur aan lachgas-acetylenevlam boven lucht-
acetylenevlam, daar de enige storing in de eerstgenoemde vlam
bestaat uit ionisatie van het calcium, hetgeen door toevoeging
een overmaat kalium wordt tegengegaan.

In een lucht-acetylenevlam zijn de voornaamste storende kompo-
nenten: Al; Be; Cr; Ti; Zr; F^- ; $SO_4^{=}$; SiO_2 en PO_4 .

Hiervan zijn Al; Be; Cr; Ti; Zr; F^- en SiO_2 van weinig belang in
het waterig extract of in oppervlaktewater. Teneinde de storingen
in een lucht-acetylenevlam op te heffen voegt hij 5000 ppm Sr of
1% La toe.

Isaac en Kerber (5) vonden als voornaamste storende componenten
Al, PO_4 , SO_4 en Si en ook zij voegen 1% La toe bij gebruik van
een lucht-acetylenevlam.

Berry en Johnson (6) ondervonden dezelfde storingen, terwijl zij
als storingsonderdrukkers gebruikten 500 ppm Sr + 0.1 N perchloor-
zuur.

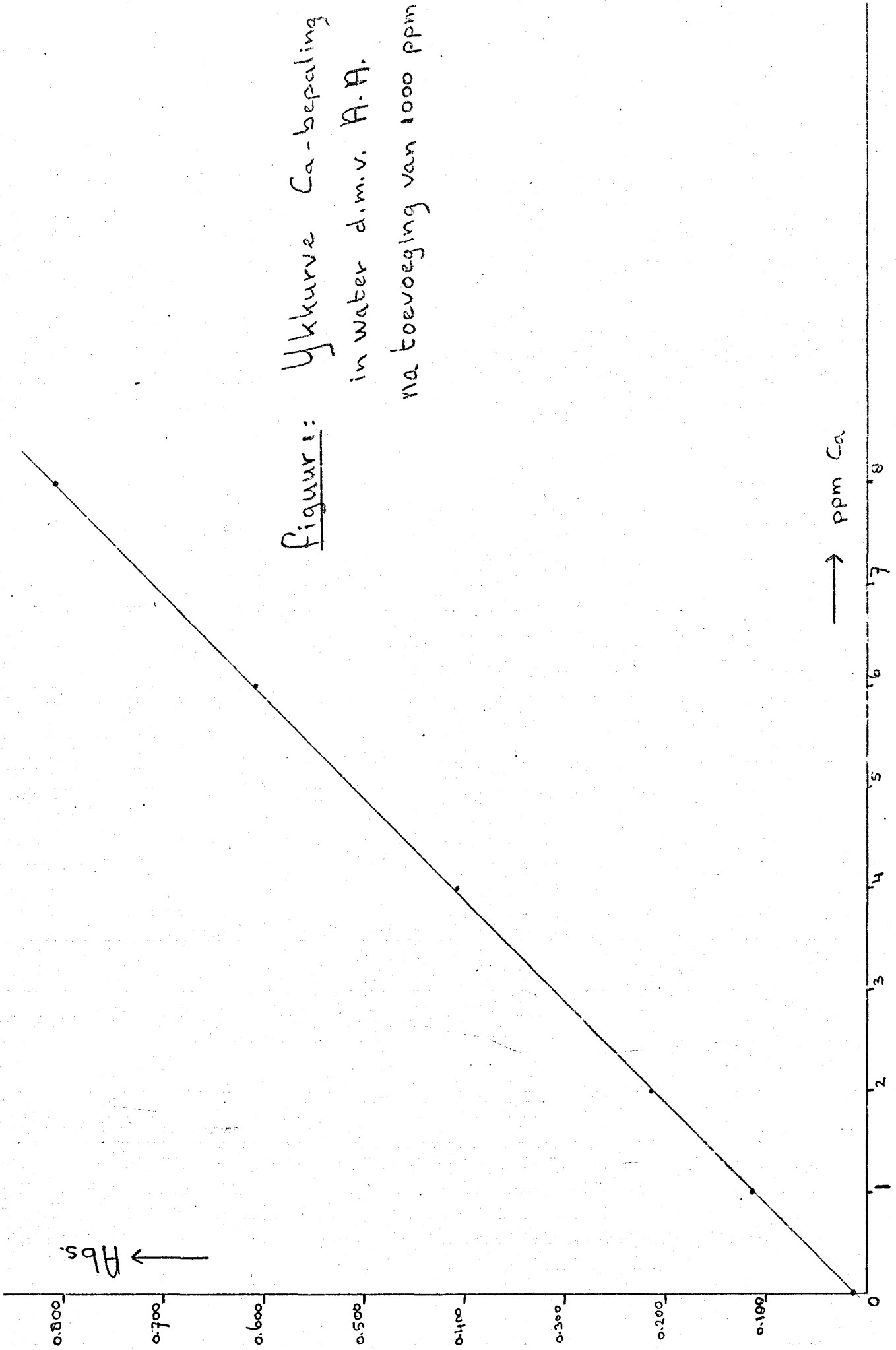
Bentley en Lee (7) constateerden een pH effect. In watermonsters
met een pH 3.8 - 7.0 werden te lage Ca-gehalten gevonden.

Deze storing bleek te worden veroorzaakt door de bicarbonaat-
kaliteit welke in de vlam precipitatie van $CaCO_3$ veroorzaakt.

Om deze storing te elimineren bufferen zij de meetoplossing tot
pH 1.8 - 3.8 en voegen tevens 50% van de benodigde hoeveelheid
EDTA voor de hardheidbepaling of 1% La toe. In ons onderzoek
komen nauwelijks belangrijke bicarbonaatgehalten voor ten opzichte
van de relatief hogere calciumconcentraties en de daardoor nood-
zakelijke verdunningen.

Uit bovenstaand literatuuroverzicht blijkt de overeenkomst in
storingsbronnen met de magnesiumbepaling met behulp van AA.

Figuur 1: Ykkurve Ca-bepaling
in water d.m.v. A.A.
na toevoeging van 1000 ppm Sr



Getracht zal worden te komen tot het opstellen van een werkvoorschrift door middel van een onderzoek conform hetgene De Bes en Van Dijk (8) in het magnesiumonderzoek hebben beschreven.

Onderzoek:

Water en Waterige Extracten.

Het onderzoek werd begonnen met het opnemen van een ijkcurve. (fig 1) De ijkcurve blijkt een rechte te zijn. De storing van fosfaat en sulfaat werd nagegaan. Als storingsonderdrukker werd 1000 ppm Sr gekozen, om redenen van labtechnische eenvoud, daar ook bij de magnesiumbepaling hieraan de voorkeur werd gegeven boven $1\% \text{La}$, wat wel kostenverhogend, maar niet duidelijk beter is gebleken dan 1000 ppm Sr. Het storingsonderzoek is gebaseerd op extreem hoge fosfaat- en sulfaatgehalten zoals deze soms zijn voorgekomen in persextracten van Finse veen.

Uitgaande van calciumgehalten tot 50 mval/liter en fosfaatgehalten tot 1200 ppm P_2O_5 en sulfaatgehalten tot 50 mval SO_4 per liter werden meetoplossingen bereid, waarbij de calciumgehalten werden gekozen in de grootte van de standaardreeks (0-2-4-8 ppm Ca) en de concentraties van fosfaat en sulfaat in overeenstemming met bovengenoemde gehalten maar dan uitgaande van minimaal een vijftigvoudige verdunning (0-10-30-60 ppm SO_4 en 0-4-12-24 ppm P_2O_5), aan deze oplossingen werd wel en geen 1000 ppm Sr als strontiumchloride toegevoegd.

Resultaten van dit onderzoek zijn vermeld in tabel 1.

Ca ppm→ ↓	$\text{SO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$		$\text{SO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$		$\text{SO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$		$\text{SO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$	
	0 + 0		10 + 4		30 + 12		60 + 24	
	-Sr	+ Sr	- Sr	+ Sr	-Sr	+Sr	-Sr	+Sr
0	0.16	0.00	0.12	0.01	0.11	0.06	0.13	0.02
2	1.95	1.98	1.54	2.00	1.53	1.96	1.53	1.86
4	4.00	4.00	2.96	3.98	2.74	3.96	2.68	3.84
8	7.96	7.99	6.65	7.97	5.09	7.94	4.98	7.70
gem.	3.52	3.49	2.82	3.49	2.37	3.48	2.33	3.36

tabel 1: De invloed van 1000 ppm Sr op de storing van sulfaat en fosfaat.

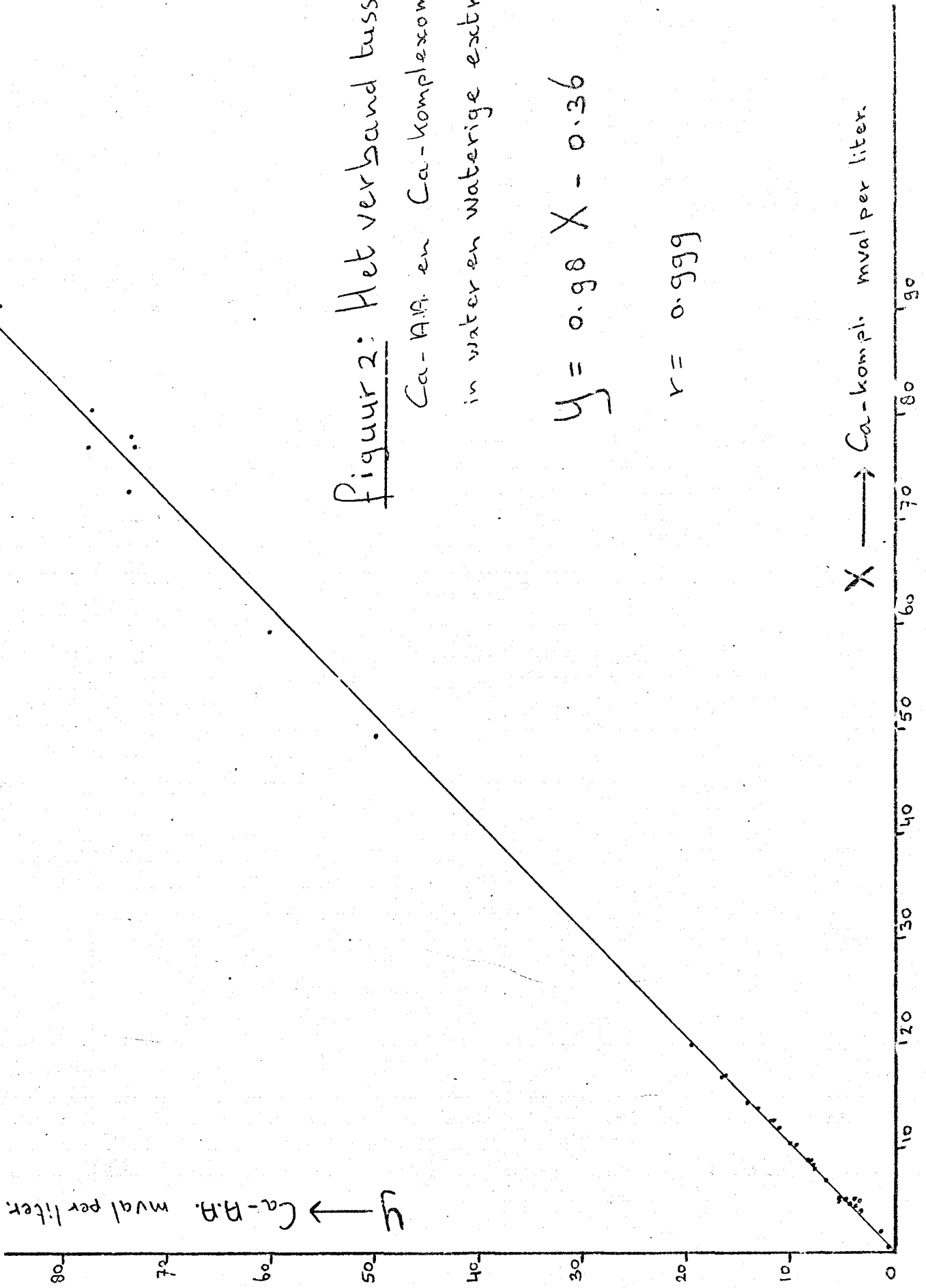
Uit tabel 1 blijkt de grote invloed welke strontium heeft op de sulfaat- en fosfaatstoring. Uitbreiding van het storingsonderzoek, teneinde de vrij extreme sulfaat- en fosfaatgehalten uit de laatste kolom van tabel 1 nog te kunnen compenseren, is eigenlijk niet noodzakelijk. Indien alle te bepalen monsters minimaal 50-voudig verdund worden, betekent dit, dat met behulp van de standaardreeks tot 8 ppm Ca calciumgehalten tot 20 mval Ca per liter storingsvrij bepaald kunnen worden in aanwezigheid van 30 mval SO_4 per liter en 600 ppm P_2O_5 . Meestal liggen de calciumgehalten hoger dan 20 mval per liter, zodat een grotere verdunning noodzakelijk is en derhalve de "toelaatbaarheidsgrenzen" van sulfaat en fosfaat evenredig met de verhoogde verdunningfaktor vergroot worden.

Zelfs bleek het mogelijk om calcium te bepalen door middel van AA in fosfaatmeststoffen met buitensporig hoge calcium- en fosfaatgehalten, hoewel dit gepaard ging met enig verlies van nauwkeurigheid en betrouwbaarheid van ongeveer -5% waren de resultaten bevredigend, hetgeen met de complexometrische methode vrijwel onmogelijk was geweest.

Vervolgens werd in een aantal watermonsters en enkelvoudig bereide verzadigingsextrakten de volgende analyses in duplo verricht: calcium en magnesium door middel van AA; calcium en de calciummagnesiumsom complexometrisch.

In tabel 2 worden de gemiddelde resultaten hiervan gegeven, tezamen met de som van calcium en magnesium door middel van AA, uitgedrukt in mval per liter.

nr.	Ca-AA	Mg-AA	Ca-kompl.	Ca+Mg-kompl.	Ca+Mg-AA
1	14.05	3.06	14.53	17.84	17.11
2	10.00	3.00	10.47	13.96	13.00
3	7.76	2.48	8.54	11.31	10.24
4	16.60	6.52	16.80	24.06	23.12
5	4.57	0.78	5.22	6.41	5.35
6	5.19	0.84	5.03	6.58	6.03
7	0.46	0.04	0.55	0.59	0.50
8	5.41	0.92	5.21	6.41	6.33
9	50.05	11.83	49.47	60.52	61.88
10	60.16	14.58	59.43	73.28	74.74
11	73.83	16.56	72.70	89.72	90.39



Figuur 2: Het verband tussen

Ca-A.A. en Ca-komplexometrisch
in wateren waterige extracten.

nr.	Ca-AA	Mg-AA	Ca-kompl.	Ca+Mg-kompl.	Ca+Mg-AA
12	73.06	16.84	76.96	89.12	89.90
13	86.43	20.40	90.48	110.11	106.83
14	73.52	17.48	77.84	89.67	91.00
15	77.57	19.93	77.00	97.00	97.50
16	77.41	20.20	80.54	97.46	97.61
gem.	39.75	9.72	40.73	49.63	49.47
S (mval/l)	0.783	0.319	2.57	0.866	-
V.C. (%)	2.0	3.3	6.3	1.7	-

tabel 2: Calciumbepalingen door middel van AA en complexometrie in oppervlaktewater en enkelvoudig bereide verzadigings-extrakten.

In tabel 2 blijkt de duidelijk betere dupliceerbaarheid van de Ca-AA-methode ten opzichte van de Ca-kompl-methode uit het verschil in standaardafwijking.

Een tweede opmerkelijk feit is het verschil in dupliceerbaarheid tussen de Ca-kompl-methode en de Ca+Mg-som-kompl-methode, waaruit nog eens de onbetrouwbaarheid van de Ca-kompl-methode blijkt. Het niveau van de Ca-AA-gehalten ligt gemiddeld iets lager dan dat van de Ca-kompl.-gehalten.

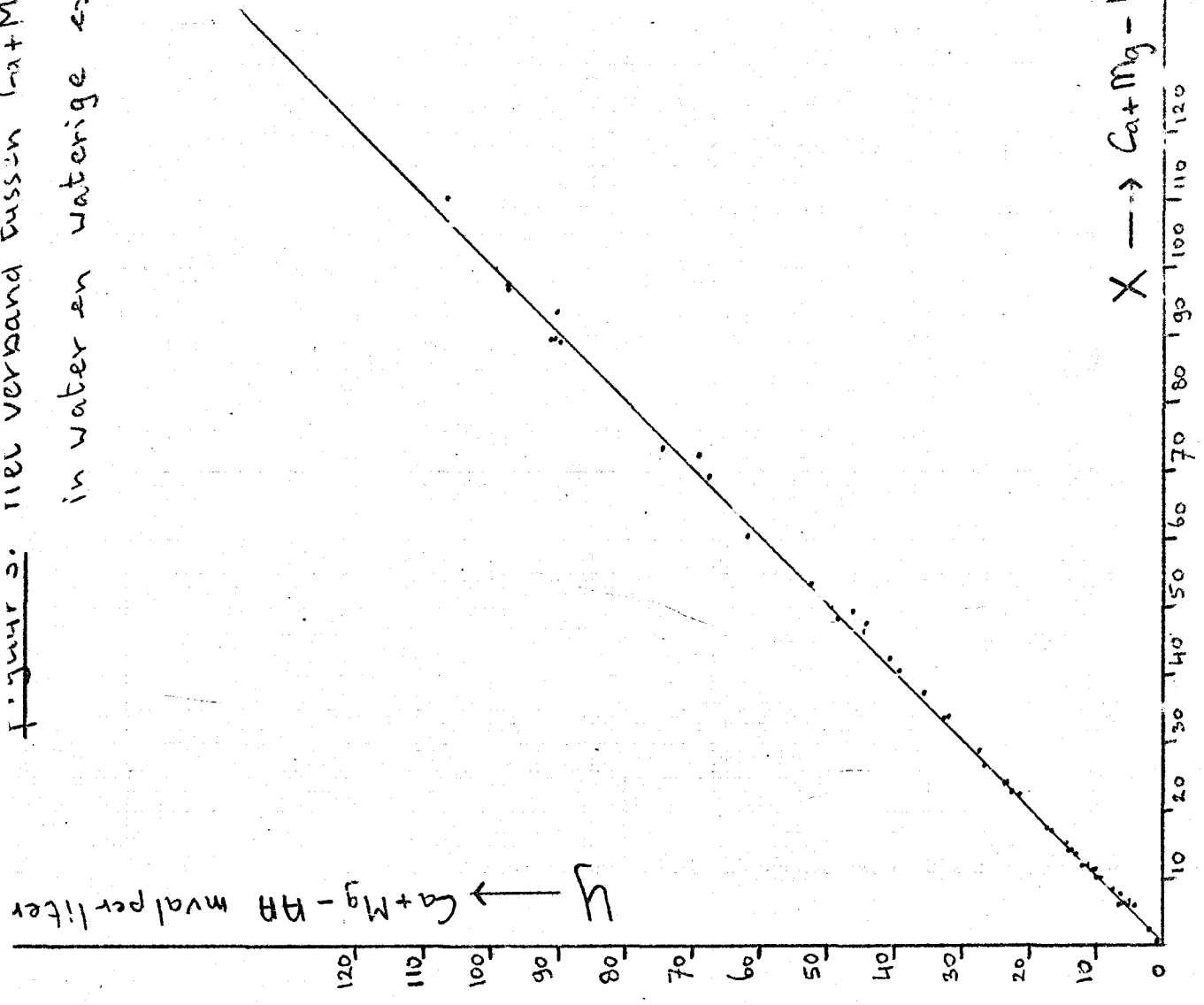
De beide Ca+Mg-som-gehalten verschillen nauwelijks.

De resultaten van de 16 bovenstaande watermonsters en verzadigingsextrakten zijn tesamen met de resultaten van 17 1:2 volume-extrakten (tabel 4) verwerkt in figuur 2. Hierin zijn de uitkomsten van de Ca-AA-methode (Y-as) uitgezet tegen de resultaten van de Ca-kompl-methode (X-as). Het volgende verband werd gevonden: $Y = 0.98X - 0.36$ met een regressiecoëfficiënt $r = 0.999$.

Hieruit blijkt dat er een goed lineair verband bestaat en dat eerder gemeten Ca-gehalten door middel van complexometrie met behulp van bovengenoemde regressievergelijking kunnen worden omgerekend naar Ca-gehalten zoals die zouden zijn gevonden door middel van AA.

Vervolgens werd Ca en Mg bepaald door middel van AA in verzadigingsextrakten in verband met het samenstellen van de ionenbalans. Tevens werd zoals gebruikelijk en ter controle de Ca+Mg-som-komplexometrisch bepaald.

Figuur 2: Het verband tussen Ca+Mg-AA en Ca+Mg-komplexometrisch in water en waterige extracten.



$$y = 1.00x - 0.92$$

$$r = 0.999$$

In tabel 3 zijn de afzonderlijke resultaten gegeven van deze drie bepalingen en tevens ook de som van Ca-AA en Mg-AA in mval per liter.

Nr.	Ca-AA.	Mg-AA.	Ca+Mg-kompl.	Ca+Mg-AA.
17	16.60	5.02	22.32	21.62
18	17.72	5.83	24.19	23.55
19	21.85	5.47	28.94	27.32
20	25.68	6.85	33.84	32.53
21	28.03	7.41	37.57	35.44
22	30.96	8.40	40.70	39.36
23	35.59	8.48	47.52	44.07
24	36.91	9.30	49.29	46.21
25	24.74	7.24	33.94	31.98
26	31.92	8.84	42.17	40.76
27	34.02	10.40	46.41	44.42
28	50.65	17.14	69.08	67.79
29	51.81	17.30	72.16	69.11
30	65.36	24.95	93.38	90.31
31	40.40	11.85	53.48	52.25
32	35.78	12.42	48.36	48.20
gem.	34.25	10.43	46.46	44.68

tabel 3: Calcium-magnesiumsom door middel van AA en complexometrie bepaald in verzadigingsextrakten.

Uit tabel 3 blijkt, dat het verschil tussen de Ca+Mg-sommen groter is dan bij de resultaten uit tabel 2. Een verklaring hiervoor zou het verschil in ionsamenstelling van de te analyseren monsters kunnen zijn. Belangrijk gevolg van dit resultaat is dat de overeenstemming tussen de kationensom en de anionensom beter wordt, omdat veelal de kationensom hoger ligt dan de anionensom.

Hoewel dit niet voor elk monster van toepassing zal zijn werd naar een verband gezocht tussen de Ca+Mg-som bepaling door middel van complexometrie en die door middel van AA.

De resultaten voor wat betreft de calcium-magnesiumsommen door middel van AA. (Y-as) en complexometrie (X-as) uit de tabellen 2, 3 en 4 zijn in figuur 3 tegen elkaar uitgezet. Als regressievergelijking hieruit werd gevonden $Y = 1.00X - 0.92$ met een regressie-

coëfficiënt $r = 0.999$. Hieruit blijkt dus dat gemiddeld de calciummagnesiumsom 0.9 mval per liter lager wordt wanneer met behulp van AA wordt bepaald. Het zal duidelijk zijn dat dit slechts een gemiddelde benadering is en dat, zoals ondermeer uit de tabellen 2, 3 en 4 blijkt, per monster belangrijke verschillen kunnen optreden.

De bepalingen nauwkeurigheid kan als volgt worden geschat: De aflezing van de AA-meter is te schatten in 0.002 A.

Dit komt volgens figuur 1 overeen met 0.020 ppm Ca.

De nauwkeurigheid is dus maximaal 0.020 ppm Ca in onverdunde meetoplossingen.

Met behulp van een recorder werd de signaalruis bepaald. Hiertoe werden de absorpties van de standaarden gedurende 20 seconden geregistreerd nadat eerst gedurende 30 seconden het evenwicht in de vlam zich had ingesteld. Uitgaande van een gemiddelde aflezing bedroeg de signaalruis minimaal 0.002 A en maximaal 0.006 A, dit komt volgens figuur 1 overeen met 0.020 ppm Ca en 0.060 ppm Ca.

De toevallige fout bedraagt derhalve minimaal 0.020 ppm Ca en maximaal 0.060 ppm Ca in onverdunde meetoplossingen.

De totale bepalingen nauwkeurigheid is dus niet beter dan 0.040 ppm Ca en niet slechter dan 0.080 ppm Ca. in onverdunde meetoplossingen.

Wanneer het bovenstaande wordt betrokken op een vijftigvoudige verdunning, welke minimaal wordt toegepast, is de totale bepalingen nauwkeurigheid niet beter dan 0.10 mval Ca per liter en niet slechter dan 0.20 mval Ca per liter in een meetbereik van circa 1 tot 20 mval Ca per liter.

Voor gehalten > 20 mval Ca per liter zijn extra verdunningen noodzakelijk welke de nauwkeurigheid met stijgende verdunningsfaktor doen afnemen. Relatief zal voor de meeste monsters de bepalingen fout circa 1% bedragen.

Konklusie:

De bepaling van calcium in water en waterige extracten door middel van atomaire absorptie is beter uitvoerbaar dan de komplexometrische calciumtitratie, waarbij visuele waarneming van het eindpunt van de titratie moeilijk is en de kleuromslag veelal slepend is door fosfaatstoring.

Storingsonderdrukking door toevoeging van 1000 ppm strontium blijkt toereikend. De nauwkeurigheid is bevredigend.

De resultaten liggen gemiddeld lager dan bij de komplexometrische bepaling en worden betrouwbaar geacht.

Derhalve is een voorschrift opgesteld (bijlage 2) en met ingang van maart 1974 in gebruik genomen.

Grond.

De bepaling van calcium in grond vindt plaats in het waterig extract, geheel analoog aan het onder Water en Waterige Extracten beschrevene.

Een tot dusver niet voor de calciumbepaling gebruikte extractie-methodiek is het 1:2 volume-extract. Een invoering van de calciumbepaling in dit extract bij het routinegrondonderzoek lijkt in de toekomst niet geheel uitgesloten. Derhalve werden in een aantal 1:2 volume-extracten de volgende analyses verricht: Ca-AA; Mg-AA; Ca-kompl.; Ca+Mg-kompl. en Mg-col.

De gemiddelde resultaten van dit onderzoek zijn in tabel 4 vermeld, waarin tevens de calcium-magnesiumsom door middel van AA is gegeven. Alle resultaten zijn uitgedrukt in mval per liter.

Nr.	Ca-AA.	Ca-kompl.	Mg-AA.	Mg-col.	Ca+Mg-AA.	Ca+Mg-kompl.
1	3.89	5.15	3.46	3.56	7.35	8.19
2	3.34	4.01	3.14	3.04	6.48	7.99
3	4.23	4.76	1.70	1.69	5.93	6.73
4	11.89	12.72	1.74	1.78	13.63	14.38
5	11.66	12.68	2.78	2.58	14.44	15.62
6	13.07	13.94	3.68	3.10	16.75	17.15
7	8.35	8.91	2.74	2.98	11.09	12.12
8	11.12	11.96	2.80	2.62	13.92	14.40
9	19.52	20.04	7.07	5.98	26.59	26.88
10	16.27	16.76	6.44	6.55	22.71	22.89
11	9.41	10.30	2.62	2.74	12.03	12.13
12	7.70	8.02	2.28	2.19	9.98	10.62
13	8.22	8.88	2.42	2.29	10.64	11.60
14	6.52	6.88	3.02	2.80	9.54	10.30
15	3.56	4.48	1.72	1.72	5.28	6.24
16	3.33	5.02	1.16	1.18	4.49	6.12
17	1.44	1.90	0.64	0.61	2.08	2.57
gem.	8.44	9.20	2.91	2.79	11.35	12.11
s	0.614	0.691	0.291	0.261	-	0.880
mval/l						
v.c. (%)	7.3	7.5	10.0	9.4	-	7.3

tabel 4: Calciumbepalingen door middel van AA en complexometrie in 1:2 volume-extrakten.

Uit tabel 4 blijkt er vrijwel geen verschil in dupliceerbaarheid tussen de beide methodieken. Wel liggen ook hierbij de resultaten, verkregen door middel van AA lager dan de door middel van complexometrische titratie verkregen resultaten. Dit geldt eveneens voor de calcium-magnesiumsom.

De hogere variatiecoëfficiënten zijn verklaarbaar door de grotere extraktiefout bij de bereiding van het 1:2 volume-extrakt, daar de meetnauwkeurigheid van de Ca-bepaling door middel van AA gelijk is aan die bij het wateronderzoek.

Konklusie:

Hoewel thans nog niet in het programma van het routine-grondonderzoek opgenomen, kan bij eventuele invoering de calciumbepaling in grond, in het 1:2 volume-extrakt, goed worden uitgevoerd door middel van atomaire absorptie. De AA-techniek stelt echter wat hogere eisen aan laboratorium en bedieningspersoneel. Een voorschrift voor de calciumbepaling in waterige extrakten is opgesteld (bijlage 2) en kan te zijner tijd worden ingevoerd.

Samenvatting:

De bruikbaarheid van de AA-techniek voor de bepaling van calcium in water en waterige grondextrakten werd nagegaan. Storingen van sulfaat en fosfaat werden voldoende onderdrukt door toevoeging van 1000 ppm strontium.

In vergelijking met de complexometrische methode werden gemiddeld lagere resultaten gevonden. De methode is zeer goed te combineren met de magnesiumbepaling door middel van AA, zodat de analyseduur wordt bekort en bovendien de dwingende noodzaak van een calcium-magnesiumsombepaling vervalt.

Een voorschrift voor de calciumbepaling in water en grond werd opgesteld.

Researchlab
maart 1974
S.S. de Bes.

Literatuur:

- 1 Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex.
uitgave E. Merck AG. Darmstadt.
- 2 Rodijnen H.A.J. van, en P.A. van Dijk.
Invloed van fosfaat op de complexometrische calciumbepaling.
Intern verslag Proefstation Naaldwijk (augustus 1969)
- 3 Rubeska I. en B. Moldan.
Atomic Absorption Spectrophotometry (1968).
- 4 Parker C.R.
Water analysis by atomic absorption spectroscopy (1972).
- 5 Isaac R.A. en J.D. Kerber.
Atomic Absorption and Flame Photometry:
Techniques and Uses in Soil; Plant and Water Analysis.
- 6 Berry W.L. en C.M. Johnson.
Determination of calcium and magnesium in plant material
and culture solutions, using Atomic Absorption Spectroscopy
Applied Spectroscopy. Vol 20. nr. 4. (1966).
- 7 Bentley E.M. en G.F. Lee.
Determination of calcium in natural water by
Atomic Absorption Spectrophotometry.
Environmental Science and Technology Vol 1 nr. 9. (1967).
- 8 Res S.S. de, en P.A. van Dijk.
De bepaling van magnesium door middel van atomaire absorptie
in grond- gewas- en watermonsters.
Intern verslag Proefstation, Naaldwijk (juli 1972).

CALCIUM- EN MAGNESIUM BEPALING.

Apparatuur:

erlenmeyers, 100 ml.
buret, 50 ml in 0,01 ml.

Reagentia:

natriumdiëthylthiocarbamaat.

murexide indicator;

0,20 g murexide en 100 g natriumchloride, NaCl, p.a. in een mortier fijn wrijven en mengen.

natronloog, NaOH; 4 n; p.a.

80 g natronloog oplossen in 420 ml gedemineraliseerd water.

Komplexon III; 0,01 n:

5,584 g komplexon III oplossen en aanvullen tot 3000,0 ml met gedemineraliseerd water. Titer controleren met een calciumcarbonaat standaardoplossing volgens normaalblad NEN 3130 bldz 16.

calciumcarbonaat standaardoplossing,

250 mg calciumcarbonaat, CaCO₃, p.a., oplossen in zo weinig mogelijk zoutzuur 33 % en aanvullen met gedemineraliseerd water tot 500,0 ml.

zoutzuur; gec.; 38 %.

methylrood indicator;

0,10 g methylrood oplossen in 100 ml gedestilleerde alcohol, 96 %.

ammoniakbuffer;

67,5 g ammoniumchloride, p.a. voegen bij 800 ml 25 % ammonia, p.a. Deze oplossing mengen met 0,616 g gekristalliseerd magnesiumsulfaat, MgSO₄·7 H₂O, p.a. opgelost in 100 ml gedemineraliseerd water en geneutraliseerd met 0,93 g komplexon III. Het mengsel aanvullen tot 1,0 l met gedemineraliseerd water.

ammonia, gec.; 25 %;

eriochroomzwart indicator;

0,5 g eriochroomzwart T en 4,5 g hydroxy ammoniumchloride p.a., oplossen in 95 ml gedestilleerd alcohol, 96 %.

natronloog, NaOH; 0,5 n;

10 g natronloog oplossen en aanvullen tot 500 ml met gedemineraliseerd water.

Uitvoering van de analyse:

Calcium:

Van de pers- en verzadigingsextracten 2,0 ml, van 1:5 extracten en van watermonsters 10 ml, afpipetteren in een erlenmeyer van 100 ml. Het volume op 25 ml brengen met gedemineraliseerd water. Met elke serie 2 blanco's meenemen.

Aan de extracten en blanco's toevoegen:

enige kristallen natriumdiëthylthiocarbamaat, 5 druppels 4 n NaOH, 50 mg murexide-indicator. Na toevoegen van 4 n NaOH binnen 5 minuten titreren met 0,01 n complexon III van rose naar violet.

Magnesium:

Aan de vloeistof van de calciumtitratie toevoegen:

3 druppels gec. zoutzuur en wachten tot vloeistof ontkleurd is, daarna 5 druppels methylrood en met NaOH 0,5 n tot geel druppelen, vervolgens 10 druppels ammoniak buffer en 3 druppels eriochroomzwart T. Binnen vijf minuten met 0,01 n complexon III titreren tot een kleuromslag van oranje-rood naar groen.

Calcium en Magnesium:

Van de pers- en verzadigingsextracten 1,0 ml, van 1:5 extracten en van watermonsters 5,0 ml afpipetteren in een erlenmeyer van 100 ml. Het volume op 25 ml brengen met gedemineraliseerd water. Met elke serie 2 blanco's meenemen.

Aan de extracten en blanco's toevoegen:

enige kristallen natriumdiëthylthiocarbamaat, 5 druppels methylrood. Zo nodig met 0,5 n NaOH druppelen tot geel. Daarna 10 druppels ammoniak buffer en 3 druppels eriochroomzwart T. Binnen vijf minuten met 0,01 n complexon III titreren tot een kleuromslag van oranje-rood naar groen.

Berekening van de uitkomsten:

Voor Calcium:

$$(\text{ml getitreerd} - \text{blanco}) \times \text{titer} \times \frac{1000}{X} = \text{mval Ca per liter.}$$

Voor Magnesium:

$$(\text{ml getitreerd} - \text{blanco}) \times \text{titer} \times \frac{1000}{X} = \text{mval Mg per liter.}$$

Voor Calcium en Magnesium:

$$(\text{ml getitreerd} - \text{blanco}) \times \text{titer} \times \frac{1000}{X} = \text{mval Ca} + \text{Mg per liter.}$$

X = ml afgepipetteerd.

Resultaten opgeven in twee decimalen.

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 Å⁰

spleetbreedte: 100 ~~um~~ 3.4 Å⁰

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

Resultaten opgeven in .2 decimalen.