

Cb

Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk

$\frac{A}{2}$

R

56

STATION VOOR DE GROENTEN- EN FRUITTEELT ONDER GLAS,
TE NAALDWIJK.

Vlamfotometrische bepalingen van natrium en kalium met de Zeiss vlam-spektraalfotometer.

door:

H.A.J.v.Rodijnen.

Naaldwijk, 1969.

2235116

A
2
K
56

21+57
Handboek no.
3293.

Vlamfotometrische bepalingen van natrium en kalium
met de Zeiss vlam-spektraalfotometer.

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

H.A.J. v. Rodijnen.

Inhoud

	blz.
Inleiding	1
Doel van het onderzoek	1
Onderzoek	1
Bepaling van natrium	3
Bepaling van kalium	6
Samenvatting	8
Literatuur	9
Bijlagen	

Inleiding.

Voor vlamfotometrische bepalingen heeft men met de Zeiss vlam-spektraalfotometer (PMQ 11 met FA 1) de beschikking over een directe verstuiver en een vlam, welke naar keuze met een mengsel van zuurstof-waterstof of zuurstof-acetyleen gevoed kan worden. Voor de bepaling van natrium en kalium welke elementen een geringe excitatie-energie nodig hebben, kan worden volstaan met de koelere zuurstof-waterstof vlam.

Doel van het onderzoek.

Het onderzoek heeft tot doel richtlijnen op te stellen voor het gebruik van de Zeiss vlam-spektraalfotometer bij de bepalingen van natrium en kalium in gewasdestruaten, watermonsters, 1:5 extracten en pers- en verzadigingsextracten, waarbij naar maximale nauwkeurigheid gestreefd wordt. Om die reden wordt de invloed van diverse storende elementen onderzocht.

Onderzoek.

a) Keuze van het juiste mengsel zuurstof-waterstof.

De druk van het zuurstofgas wordt constant gehouden en wel op 0.32 kg/cm^2 , volgens de Zeiss gebruiksaanwijzing. De druk van het waterstofgas is gekozen uit de gegevens in tabel 1. Deze gegevens zijn op de volgende manier verkregen (lit 1):

Een oplossing van 25 mg natrium per liter werd bij verschillende druk van het waterstofgas verstoven (golflengte 589 nm). De meteruitslag werd steeds op 100 schaaldelen ingesteld (totale uitslag). Het nulpunt werd ingesteld bij onbelichte fotocel. Na verstuiving van de natriumoplossing werd gedom. water verstoven. De verkregen meteruitslag geeft de achtergrondstraling van de vlam weer. Het verschil tussen de totale uitslag (T) en de uitslag van de achtergrondstraling (A) geeft de grootte van de meteruitslag aan verkregen door de emissie (nuttige uitslag N). De bepaling wordt gevoeliger bij toenemende grootte van de verhouding N/A .

druk H ₂ in mm WS	versterking	spleet (mm)	T	A	N	N/A
200	10/10/1	0.07	100	0.6	99.4	166
210	9/10/1	0.07	100	0.7	99.3	142
220	9/10/1	0.07	100	0.6	99.4	166
230	9/10/1	0.07	100	0.6	99.4	166
240	8/10/1	0.07	100	0.6	99.4	166
250	8/10/1	0.07	100	0.6	99.4	166

tabel 1. Verstuiwing van een oplossing van 25 mg Na/l, bij verschillende waterstofdruk.

Uit de tabel blijkt dat de vlamachtergrond bij de diverse druk van het waterstofgas zeer klein is en nagenoeg geen variatie vertoont; zodat alle instellingen van de druk in aanmerking komen.

Verder onderzoek zal verricht worden met een vlam waarvan het waterstof een druk heeft van 225 mm WS en de zuurstof een druk heeft van 0.32 kg/cm². Deze waarden gelden voor de in serie ingebouwde brandgasopening van 1 mm ϕ van de verstuiver.

b) Keuze van de gunstigste spleetbreedte.

De grootte van de nuttige uitslag is afhankelijk van de spleetbreedte (lit 1).

Uit de gegevens in tabel 2 is echter weinig verschil te constateren tussen de achtergrondstralingen bij de diverse spleetbreedten. Slechts bij grotere waarden van de spleetbreedten neemt de achtergrondstraling iets toe. De totaaluitslag werd verkregen door verstuiwing van een oplossing van 25 mg Na/l (golflengte 589 nm).

spleet (mm)	versterking	T	A	N	N/A
0.005	10/10/11	100	0.5	99.5	199
0.013	5/10/11	100	0.5	99.5	199
0.03	10/1/11	100	0.5	99.5	199
0.05	10/10/1	100	0.5	99.5	199
0.14	5/10/1	100	0.6	99.4	166
0.45	10/1/1	100	0.7	99.3	142
1.0	7/1/1	100	0.9	99.1	110
1.5	5/1/1	100	1.1	98.9	90
2.0	4/1/1	100	1.3	98.7	76

tabel 2. Achtergrondstraling van de vlam bij verschillende spleetbreedten.

c) Bediening van het afleesapparaat.

Het elektrisch afleesapparaat bij de Zeiss vlam spektraalfotometer kan op verschillende maten van gevoeligheid worden ingesteld.

- a) door een etappeschakelaar (versterking van totaal 10 x),
- b) door een gevoeligheidstoets (versterking van 10 x),
- c) door een hoogspanningsschakelaar (versterking van ca. 25 x).

De hoogste versterking 10/10/11 betekent:

- de etappeschakelaar op 10,
- de gevoeligheidstoets op 10,
- de hoogspanningsschakelaar op 11.

De hoogspanningsschakelaar beïnvloedt alleen de gevoeligheid van de fotomultiplicator, te gebruiken bij golflengte < 600 nm.

Bij grotere versterking kan de spleetbreedte kleiner gekozen worden waardoor de achtergrondstraling minder wordt. Een nadeel is het toenemen van natuurlijke schommelingen van de ontvanger.

Bij de natriumbepaling (hoogste standaard 25 mg Na/l) kan men volstaan met een versterking van ca. 10/10/1. De spleetbreedte, welke hiermee samenhangt, is 0.05 mm. De achtergrondstraling is zeer gering (zie tabel 2).

Bij de kaliumbepaling (hoogste standaard 50 mg K/l) stelt men de hoogste versterking in n.l. 10/10/1.

(Versterking d.m.v. de hoogspanningsschakelaar is niet te gebruiken).

De spleetbreedte bedraagt dan ca. 0.20 mm. De achtergrondstraling bij deze spleetbreedte is voldoende klein. $T = 100$, $A = 1,8$, $N = 98.2$.

Bepaling van natrium.

Bij de natriumbepaling met de Kipp vlamfotometer verdunt men de diverse substanties als volgt:

- a) gewasdestruaten 10 maal (uitgaande van 3 g gewas \rightarrow 100 ml),
- b) watermonsters 25 maal,
- c) 1:5 extracten 5 maal,
- d) pers- en verzadigingsextracten 25 maal.

In tabel 3 staan van de verdunde substanties de maxima van natrium-, kalium- en calciumgehalten, welke ontleend zijn aan een groot aantal analysecijfers, gegeven.

substantie	verdunnings factor	mg per liter in verdunning		
		natrium	kalium	calcium
gewas- destruaat	10	40	350	300
water- monsters	25	10	2	12
1:5 extract	5	25	20	40
pers- en verz.extract	25	15	15	40

tabel 3. Maximum gehalten van Na, K en Ca (mg/l) bij de bepaling van Na.

Uit de gegevens blijkt vooral dat de kalium- en calciumconcentraties in gewasdestruaten zeer hoog zijn t.o.v. het natrium.

Storingen bij de natriumbepaling.

a) Calcium.

Door de minder goede selectiviteit van de filters in de Kipp vlamfotometers storen spectraallijnen van aanwezig calcium de natriumbepaling. Dat het daarom noodzakelijk is calcium te elimineren, hetgeen bereikt wordt door het neer te slaan als calciumoxalaat, blijkt uit de gegevens in tabel 4.

toevoeging mg Ca/l	mg natrium per liter				
	0	2,5	10	25	
0	0.0	2,5	10.0	25.0	Kipp vlamfotometer (oud)
20	0.6	3.4	10.8	26.5	
100	4.0	7.2	16.0	> 25	
250	10.6	15.2	26.5	> 25	
0	0.0	2.5	10.0	25.0	Kipp vlamfotometer (nieuw)
20	0.1	2.6	10.1	25.6	
100	0.4	3.0	10.8	> 25	
250	0.7	3.5	11.6	> 25	
0	0.0	2.5	10.0	25.0	Zeiss spektrofotometer PMQ 11.
20	0.2	2.6	9.8	25.0	
100	0.1	2.7	9.8	25.5	
250	0.2	2.7	9.9	25.5	

tabel 4. Invloed van calcium op de vlamfotometrische bepaling van natrium.

Uit de gegevens blijkt verder dat het prisma van de PMQ 11, bij de natriumbepaling tamelijk selectief is voor spectraallijnen van calcium. Opvallend is echter de zeer geringe selectiviteit van het filter in het oude Kipp apparaat.

De cijfers in de tabel zijn gemiddelden van drie metingen, in enkelvoudig bereide oplossingen. De grootte van de calcium toevoeging is gekozen aan de hand van de, t.o.v. de andere substanties ongunstige Ca/Na verhouding in gewasdestruaten (tabel 3.)

b) kalium.

Door een sterke verhoging van de concentratie vrije elektronen in de vlam kunnen grote hoeveelheden kalium de emissie van natriumelektronen storen (positieve storing). In hoeverre dit van toepassing is bij de PMQ 11, blijkt uit de cijfers in tabel 5.

toevoeging mg k/l	mg natrium per liter			
	0	5	10	25
0	0	5.0	10.0	25.0
100	0	5.2	10.5	25.6
200	0	5.4	10.8	26.5
300	0	5.6	11.0	26.5

tabel 5. Invloed van kalium op de vlamfotometrische natriumbepaling.

Uit de cijfers kan de conclusie worden getrokken dat de grote hoeveelheden kalium inderdaad de emissie van de natriumelektronen storen. Bij de hogere kaliumconcentraties treedt er een fout op van 8 - 10%. De kaliumtoevoegingen zijn gekozen aan de hand van de, t.o.v. andere substanties, ongunstige K/Na verhouding in gewas destruaten. De cijfers zijn gemiddelden van drie metingen, in enkelvoudig bereide oplossingen.

Bij gebruik van de Kipp apparaten verkrijgt men bij de Na bepaling een convexe ijklijn. Ook bij gebruik van de PMQ 11 blijft deze kromming, ontstaan tengevolge van zelfabsorptie van straling in de vlam door een grote concentratie, bestaan.

Analyses.

In bijlage 1 zijn natriumgehalten gegeven van watermonsters bepaald a) met de PMQ 11 in onverdunde monsters zonder calciumverwijdering (standaardreeks 0-250 mg Na/l), b) met de PMQ 11 en de Kipp vlamfotometer in 25 maal verdunde monsters, met calcium verwijdering (standaardreeks als normaal; 0-25 mg Na/l. In tabel 6 is een samenvatting van de resultaten gegeven.

apparaat	behandeling	gem. (mg Na/l)	
Zeiss PMQ 11	onverdund + Ca	76.3	serie 236 e.v.
Zeiss PMQ 11	25 x verdund - Ca	81.4	37 monsters
Kipp oud	25 x verdund - Ca	84.7	
Zeiss PMQ 11	onverdund + Ca	114.0	serie 850 e.v.
Zeiss PMQ 11	25 x verdund - Ca	118.4	27 monsters
Kipp nieuw	25 x verdund - Ca	123.6	

tabel 6. Gemiddelde Na-gehalten van watermonsters, verdund en onverdund, bepaald met de diverse apparaten.

Een wiskundige verwerking door B. v.d. Kaay heeft tot de volgende conclusies geleid. De uitkomsten van onverdunde monsters (Zeiss) zijn van beide series zeer betrouwbaar lager dan die van verdunde. Van de laatste groep is zowel het oude als het nieuwe Kipp apparaat betrouwbaar hoger dan het Zeiss apparaat.

Bepaling van kalium.

Bij de kaliumbepaling met de Kipp vlamfotometers verdunt men de diverse substanties als volgt:

- gewasdestruaten 100maal (uitgaande van 3 g gewas \rightarrow 100 ml),
- watermonsters geen verdunning,
- 1:5 extracten geen verdunning,
- pers- en verzadigingsextracten $12\frac{1}{2}$ maal.

Voor de bepaling in 1:5 extracten gebruikt men een ijklijn van 0-150 mg K_2O/l . Voor de bepaling in gewasdestruaten en pers- en verzadigingsextracten gebruikt men een ijklijn van 0-50 mg K/l (0,05 n aan HCl). Voor de bepaling in watermonsters worden beide ijklijnen gebruikt. In tabel 7 staan van de (eventueel verdunde) substanties de maxima van natrium-, kalium- en calciumgehalten, welke ontleend zijn aan een groot aantal analysecijfers.

substantie	verduunningsfactor	mg per liter (event. in verdunning)		
		natrium	kalium	calcium
gewas- destruaat	100	4	35	30
water- monsters	-	250	40	300
1:5 extract	-	125	100	200
pers- en verzadigingsextract	12 $\frac{1}{2}$	30	30	80

tabel 7. Maximum gehalten van Na, K en Ca (mg/l) bij de bepaling van kalium.

Storingen bij de kaliumbepaling.

a) Natrium.

Door grote hoeveelheden natrium kan emissiestoring van kalium optreden. Uit de cijfers in tabel 8 blijkt dat de Zeiss PMQ 11 voor natriumstoring iets gevoeliger is dan beide Kipp vlamfotometers, hetgeen waarschijnlijk veroorzaakt wordt door hetere waterstof-zuurstof vlam.

toevoeging mg Na/l	mg kalium per liter				
	0	10	30	50	
0	0	9.9	30.0	50.1	Kipp vlamfotometer (oud)
40	0.1	10.5	30.1	50.5	
120	0.1	10.6	30.3	49.6	
200	0.1	10.6	30.1	49.1	
0	0	10.1	30.0	50.0	Kipp vlamfotometer (nieuw)
40	0.1	10.4	30.3	50.3	
120	0.2	10.9	30.4	50.2	
200	0.5	11.3	30.6	49.7	
0	0	9.9	29.9	50.1	Zeiss spektrofotometer PMQ 11.
40	0	10.0	29.6	50.5	
120	0	10.6	30.8	51.8	
200	0	11.1	31.4	52.1	

tabel 8. Invloed van natrium op de vlamfotometrische kaliumbepaling.

De grootte van de natrium toevoeging is gekozen aan de hand van de, andere substanties, ongunstige Na/K verhouding in oppervlakte water. De cijfers zijn gemiddelden van drie metingen in enkelvoudige bereide oplossingen.

8

Bij gebruik van de Kipp apparaten verkrijgt men een gekromde ijkcurve. Bij gebruik van de PMQ 11 is de ijkcurve (0-50 mg K/l) nagenoeg recht, dit is in overeenstemming met de gebruiksaanwijzing. Het verschil in curveverloop zal waarschijnlijk door verschil in vlamtemperatuur veroorzaakt worden.

Analyses.

In bijlage 2 staan kaliumgehalten gegeven van watermonsters bepaald met de PMQ 11 en met beide Kipp vlamfotometers. In tabel 9 is een samenvatting van de resultaten gegeven.

apparaat	ijklijn	gem. (mg K/l)	
Zeiss PMQ 11	0-150 mg K ₂ O/l	21.5	serie 236 e.v.
Kipp oud	0-150 mg K ₂ O/l	20.2	38 monsters
Kipp nieuw	0-150 mg K ₂ O/l	19.9	
Zeiss PMQ 11	0-150 mg K/l	19.2	serie 850 e.v.
Kipp oud	0-150 mg K ₂ O/l	17.0	
Kipp nieuw	0-150 mg K ₂ O/l	17.2	

tabel 9. Gemiddelde K gehalten van watermonsters, onverdund, bepaald met de diverse apparaten.

Een wiskundige verwerking door B. v.d. Kaay heeft tot de volgende conclusies geleid. De Zeiss geeft voor beide series een betrouwbaar hogere uitkomst dan de beide Kipp apparaten. Het verschil tussen het oude en nieuwe Kipp apparaat is niet betrouwbaar.

Samenvatting.

De verkregen richtlijnen voor het gebruik van de Zeiss vlam-spektraalfotometer PMQ 11, bij natrium en kaliumbepalingen in de bij ons voorkomende substanties, zijn vermeld in bijlage 3.

Bij de bepaling van natrium is het Zeiss apparaat nagenoeg ongevoelig voor Ca-emissie, dit in tegenstelling tot de Kipp apparaten. Grote kaliumconcentraties hebben echter een storende invloed (8-10%). In verdunningen van oppervlakte water zijn gehalten bepaald met de Kipp apparaten, betrouwbaar hoger dan het Zeiss apparaat (gemiddeld \pm 4 mg/l). Bij de bepaling van kalium met het Zeiss apparaat, veroorzaken grote Na-concentraties een storing van 4-10%, dit in tegenstelling tot de Kipp apparaten waar de storing kleiner is. Het Zeiss apparaat geeft betrouwbaar hogere uitkomsten dan de Kipp apparaten (gemiddeld 1,8 mg/l).

Literatuur.

- 1) Carl Zeiss: Gebrauchsanleitung Flammen-Spektralphotometer (FA 1 zum PMQ 11).
- 2) Prakticum, Landbouwhogeschool Wageningen.

Grondlab 1969

H.A.J. v. Rodijnen.

natrium (mg per liter)							
nr	Zeiss ^x onverdund	25 x verdund ^{xx}		nr	Zeiss ^x onverdund	25 x verdund ^{xx}	
		Zeiss	Kipp oud			Zeiss	Kipp nieuw
236	74	75	80	850	46	55	65
237	80	80	90	851	99	100	105
238	82	85	85	852	67	68	78
239	76	78	83	853	92	110	118
240	42	45	48	854	121	122	128
241	80	82	88	855	209	215	213
242	38	35	35	856	76	78	85
243	86	90	88	857	91	110	113
244	46	50	48	858	83	85	90
245	68	68	70	859	97	98	100
246	96	100	105	860	86	88	93
247	66	70	70	861	132	135	140
248	84	95	95				
249	136	132	140	863	88	100	108
250	192	195	201	864	104	110	118
251	72	75	78	865	110	110	118
252	110	115	115	866	116	112	120
253	72	72	78				
254	26	32	28	868	108	110	118
255	40	30	38	869	112	115	123
256	36	48	48	870	166	172	170
				871	141	142	148
258	74	80	80	872	126	125	133
259	94	95	100	873	141	140	143
260	53	62	70				
261	64	75	83	875	200	210	211
262	76	82	88	876	150	155	153
263	74	82	85	877	150	160	158
264	66	72	78	878	100	105	113
265	86	105	115	879	66	68	75
266	89	95	100				
267	88	85	95	gem.	114	118	124
268	37	32	35				
269	46	55	50				
270	124	158	148				
271	68	88	90				
272	94	98	105				
273	88	95	100				
gem.	76	81	85				

x calcium in het monster aanwezig.

xx calcium neergeslagen.

kalium (mg/l)							
nr	Zeiss	Kipp nieuw	Kipp oud	nr	Zeiss	Kipp nieuw	Kipp oud
236	21.6	20.7	21.1	850	10.8	8.6	9.8
237	22.4	22.3	21.5	851	10.4	8.2	9.0
238	41.5	38.7	36.8	852	10.3	8.2	9.4
239	20.3	19.2	19.2	853	12.6	10.9	10.9
240	21.6	21.1	21.1	854	14.4	12.1	12.1
241	14.1	12.9	14.1	855	21.9	19.9	18.0
242	10.8	9.8	10.9	856	21.8	20.3	19.2
243	19.1	18.0	18.0	857	29.3	26.6	23.9
244	12.4	12.1	12.9	858	11.2	9.4	9.8
245	18.3	16.4	16.8	859	11.7	9.8	9.8
246	24.1	22.7	22.7	860	10.8	8.6	9.4
247	24.1	16.4	16.8	861	14.6	12.9	12.5
248	17.4	16.4	18.0	862	32.5	28.9	26.2
249	47.3	41.8	41.8	863	11.3	9.8	11.3
250	62.7	53.2	52.0	864	14.4	12.1	13.7
251	23.2	22.3	22.7	865	14.0	12.1	12.9
252	14.5	13.3	14.1	866	15.6	13.9	14.1
253	5.8	5.5	6.3	867	21.0	19.6	19.2
254	12.9	12.5	13.3	868	28.6	26.6	25.8
255	13.3	12.9	13.3	869	19.4	18.0	18.0
256	13.3	12.5	13.3	870	14.9	13.3	13.3
257	14.9	12.1	12.9	871	18.6	16.9	16.4
258	12.9	13.7	14.5	872	37.8	35.6	33.6
259	24.9	23.5	23.1	873	40.0	37.1	35.2
260	30.3	28.5	27.8	874	20.2	18.4	18.0
261	32.4	30.5	29.7	875	25.0	22.7	22.3
262	15.4	14.5	16.0	876	32.5	30.1	28.2
263	15.8	14.9	16.0	877	24.0	21.9	21.5
264	14.9	14.5	15.6	878	19.4	17.6	18.0
265	15.8	14.9	16.0	879	8.0	6.3	7.4
266	16.6	15.2	16.0				
267	27.0	25.8	25.0				
268	22.8	22.7	22.3	gem.	19.2	17.2	17.0
269	24.9	24.6	23.9				
270	19.1	17.6	18.4				
271	16.2	14.9	15.6				
272	29.9	27.8	26.6				
273	21.2	19.6	20.3				
gem.	21.5	19.9	20.2				

Vlamfotometrische bepalingen met de Zeiss vlam-spektraalfotometer PMQ11.

Natrium.

Verdunningen; 0,05 n aan HCl:
gewasdestruaten (3 g → 100 ml) 10x,
watermonsters 10x,
1:5 extracten 5x,
pers-en verzuigingsextracten 25x.
IJKlijn: 0-25 mg Na/l (0,05 n aan HCl).

Werkwijze.

Instelling van het apparaat: golflengte 589 nm; spleetbreedte 0,05 mm;
versterking 10/10/1; fotomultiplicator.
Vlam: zuurstof 0,32 kg/cm²; waterstof 225 mm WS.

Kalium.

Verdunningen; 0,05 n aan HCl:
gewasdestruaten (3 g → 100 ml) 200x,
pers-en verzuigingsextracten 12½x.
IJKlijn: 0-50 mg K/l (0,05 n aan HCl).

Werkwijze.

Instelling van het apparaat: golflengte 768 nm; spleetbreedte 0,20 mm;
versterking 10/10/1; fotocel.
Vlam: zuurstof 0,32 kg/cm²; waterstof 225 mm WS.