Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk
A
2
D
28

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

Colorimetrische bepaling van Aluminium met Eriochroom Cyanine R.

door:
P.A.den Dekker,
P.A.van Dijk.

Naaldwijk,1970.

2235196

A
2
D
28

251
Stamboek nr. 3990

Proefstation voor de Groenten- en Fruitteelt onder Glas
te Naaldwijk.

inhoud:

1) Colorimetrische bepaling van Aluminium met Eriochroom Cyanine R.

2) Aanvullingen op dit verslag.

P.A. den Dekker
P.A. van Dijk.

Colorimetrische bepaling van Aluminium met Eriochroom Cyanine R.

Voor het routine-grondonderzoek wordt in morganextracten het aluminiumgehalte colorimetrisch bepaald met aluminon (1). Deze methode geeft een gekromde ijkcurve (fig.1), met als voornaamste nadeel dat de berekening van de uitkomsten tijdrovend is.
Bij de overige colorimetrische routinebepalingen worden rechte curven gevonden. Wij hebben apparatuur waarmee de resultaten direct in de gewenste concentratie-eenheden wordt uitgeprint, mits de ijkcurve een rechte is.
Verschillende pogingen om een rechte ijkcurve te verkrijgen voor de aluminiumbepaling d.m.v. temperatuurverhoging, concentratieverhoging resp. verlaging van het aluminon, toevoeging van een gelijke hoeveelheid aluminium aan standaarden en monsters via het reagens, hadden geen resultaat. Dit onderzoek is dan ook gestopt omdat uit literatuurgegevens (3.4) blijkt dat ook op andere laboratoria de ijkcurve gekromd wordt gevonden. Als uitzondering staat in lit.2 wel een methode beschreven, maar die is minder voor routinewerk geschikt.
Het laboratorium voor landbouwscheikunde te Wageningen heeft een colorimetrische bepaling in gewasmonsters met Eriochroom Cyanine R (bijlage 1) in gebruik.
In diverse literatuuropgaven wordt de aluminiumbepaling met Eriochroom Cyanine R gevoeliger genoemd dan de methode met aluminon (2,3,4).
Het hierna beschreven onderzoek heeft tot doel na te gaan of deze methode eveneens geschikt is voor de bepaling in morganextracten van grond.
Indien niet anders is vermeld is bij het onderzoek het voorschrift volgens bijlage 1 gevolgd.

Onderzoek.

1. pH van de te meten oplossing.
   De pH van de te meten oplossing moet tussen 5,5 en 5,1 liggen.
   De pH van aluminiumoplossingen in morgan i.p.v. zwavelzuur 0.16 n bedraagt na toevoeging van reagentia pH 5,48.
2. De ijkcurve.
   De ijkcurve van de bepaling met Eriochroom Cyanine R in morganoplossingen is tot ca. 7 dpm Al liniair (figuur 2), daarna buigt de curve enigzins af.
3. De stabiliteit van de kleur.
   De kleur van de oplossingen (uitgaande van morganextracten) is 2 uur constant, hetgeen blijkt uit de gegevens in tabel 1.
   Na twee uur kleuren de standaarden terug.

γ Al voorgelegd	Extinctie bij 595 nm - 1 cm cuvet			
	na 1 uur	na 2 uur	na 2.45 uur	na 3.15 uur
0	0.081	0.080	0.079	0.077
4	0.522	0.525	0.516	0.510
10	1.110	1.110	1.080	1.060

tabel 1. Extincties van oplossingen na verschillende staantijden.

4. Storingen.

Bij de bepaling volgens bijlage 1 treedt geen storing op bij aanwezigheid van 10 γ Ni, 50 γ Cu, 100 γ Mn en 10 γ Co. De aanwezigheid van 200 γ Fe (bij morganextracten komen sporadisch gehalten voor > 10 γ Fe) resulteert in een positieve fout van ca. 1 %.
Wij gingen de ijzerstoring na bij onze aluminon methode, eveneens bij 2 γ Al. Hydroxylamine hydrochloride werdt toegevoegd voor de reductie van Fe driewaardig om zo de ijzerstoring tot redelijke properties terug te brengen (5). Het tweewaardig ijzer geeft echter nog een positieve fout van ca. 10 % bij aanwezigheid van 1 γ Fe en van ca. 40 % bij aanwezigheid van 5 γ Fe. Het driewaardig ijzer gaf ongeveer dezelfde resultaten.

γ Al in bewerking	γ Al bepaald							
	toevoeging van Fe^{2+} *				toevoeging van Fe^{3+} **			
	0	1	5	10	0	1	5	10
0,0	0,0	0,3	0,9	1,6	0,0	0,3	1,0	1,6
2,0	2,0	2,2	2,8	3,3	2,0	2,2	2,8	3,3

tabel 2. Bepaling van het aluminiumgehalte met aluminon bij aanwezigheid van Fe^{2+} en Fe^{3+}.

* Fe^{2+} als $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$
** Fe^{3+} als $Fe\ NH_4(SO_4)_2$

De kleur van de morganextracten heeft bij de bepaling met eriochroomcyanine weinig invloed op de extinctie. Een zeer sterk gekleurd extract gaf na toevoeging van gedemineraliseerd water in plaats van reagentia een extinctie van slechts 0,007 E.

Analyses.

Het aluminiumgehalte in de duploextracten van het routinegrondonderzoek is volgens de aluminon- en eriochroomcyaninemethode bepaald (zie bijlage 2).

Tevens is in een aantal monsters van de uitwisselingsronde volgens beide methoden het aluminiumgehalte bepaald, (bijlage 3) welke gehalten vergeleken kunnen worden met de analyseresultaten van andere laboratoria.
In tabel 3 is een samenvatting gegeven van deze analyses.

	gemiddeld aluminium gehalte (dpm)						
monster nr.	Lab. Wageningen	gemiddeld 3 laboratoria	"Aluminon" (Naaldwijk)		"Eriochroom Cyanine R"		
uitw.ronde jan./febr.	2.2	3.0	4.0	4.2	2.8	2.8	n=6
mei/juni	1.4	1.4	2.5	2.5	1.7	1.8	n=5
12226 t/m 12250			0.9	0.9	0.5	0.5	n=25

<u>tabel 3</u>. Gemiddeld aluminiumgehalte van morganextracten bepaald met aluminon en Eriochroom Cyanine R.

Uit de onderzoekresultaten blijkt:

1. De aluminiumgehalten bepaald met eriochroom cyanine liggen belangrijk lager dan de gehalten bepaald met aluminon (Naaldwijk).
2. Er bestaat redelijke overeenstemming tussen het aluminiumgehalte van de monsters van de uitwisselingsronde bepaald met eriochroom cyanine en het gemiddelde van 3 laboratoria.
3. De aluminiumgehalten van de monsters van de uitwisselingsronde bepaald door het lab. te Wageningen (eveneens met aluminon) liggen lager dan de gehalten bepaald met eriochroom cyanine en liggen belangrijk lager dan de gehalten bepaald te Naaldwijk met aluminon.

Er is een grote invloed van ijzer op de bepaling met aluminon. (tabel 2).
Om tot een betere vergelijking te komen tussen de gehalten bepaald met aluminon en eriochroom cyanine is in bijlage 2 en 3 naast het aluminiumgehalte tevens het ijzergehalte gegeven. (Uit deze cijfers blijkt dat het verschil tussen beide gehalten voor een groot deel veroorzaakt wordt door het ijzergehalte).
In fig.3 werden de verschillen tussen aluminon en eriochroom cyanine methoden enerzijds en het Fe-gehalte anderzijds uitgezet.
Uit de figuur blijkt dat er een samenhang is tussen verschillen van de beide aluminiummethoden, en het ijzergehalte van de monsters.

Samenvatting.

De storende invloed van diverse elementen wordt bij de bepaling van aluminium met eriochroom cyanine R beter tegengegaan dan bij de bepaling met aluminon.
De overeenstemming tussen de gehalten bepaald volgens de methode met eriochroom cyanine en het gemiddeld gehalte van diverse laboratoria in monsters van de uitwisselingsronde is goed.
Door de rechte ijkcurve (tot ca. 7 γ Al recht) is deze methode zeer geschikt voor routineonderzoek.

P.A. den Dekker
P.A. van Dijk
April 1970.

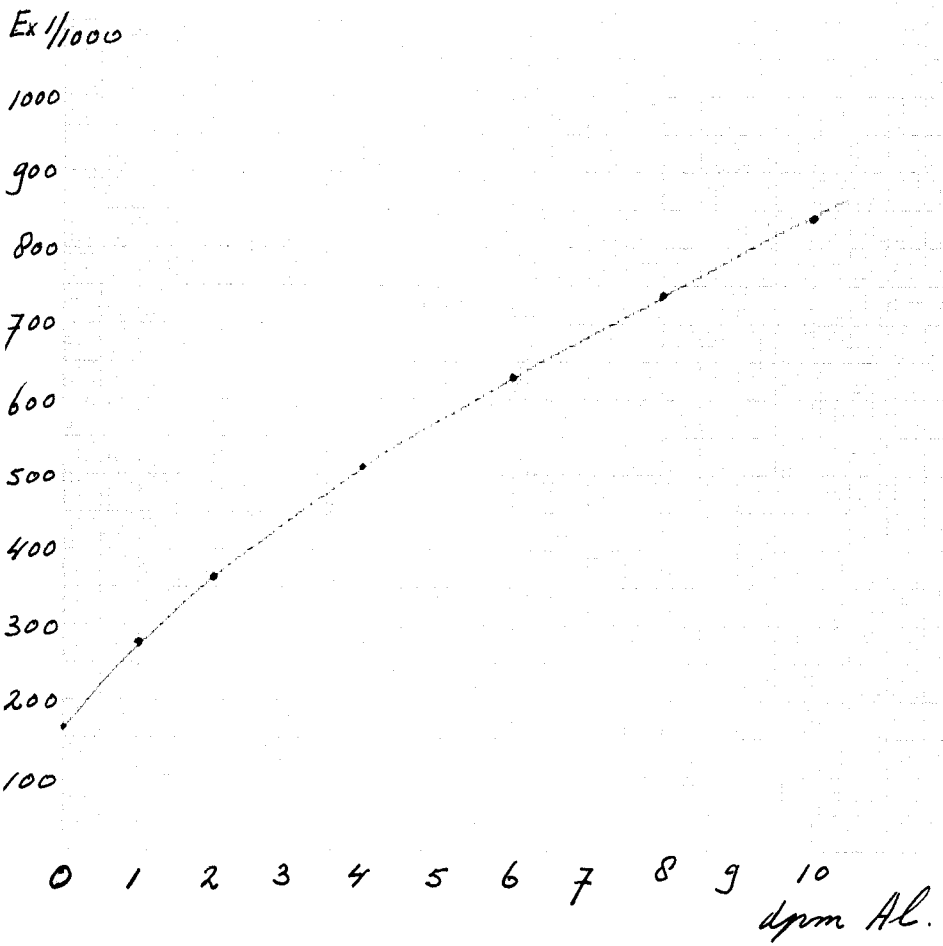
Literatuur:

1. Dekker P.A. den en P.A. van Dijk 1960: Analysemethoden in gebruik op het bodemkundig laboratorium van het Proefstation voor de Groenten- en Fruitteelt onder Glas te Naaldwijk. (niet gepubliceerd).
2. Fries J: Spurenanalyse, 4-8, E. Merck A.G, Darmstadt.
3. Jones L.H. en J.A. Thurman 1957: Plant and Soil 9, 131.
4. MC Lean E.O. 1965: Methods of soil analysis; American Society of Agronomy, part 2, 981-990.
5. Schouwenburg J. Ch. van 1956: Bepalingsmethoden in morganextracten. Map met voorschriften in het bezit van vele laboratoria voor grondonderzoek.

figuur 1

golflengte 530 nm, 1 cm cuvet

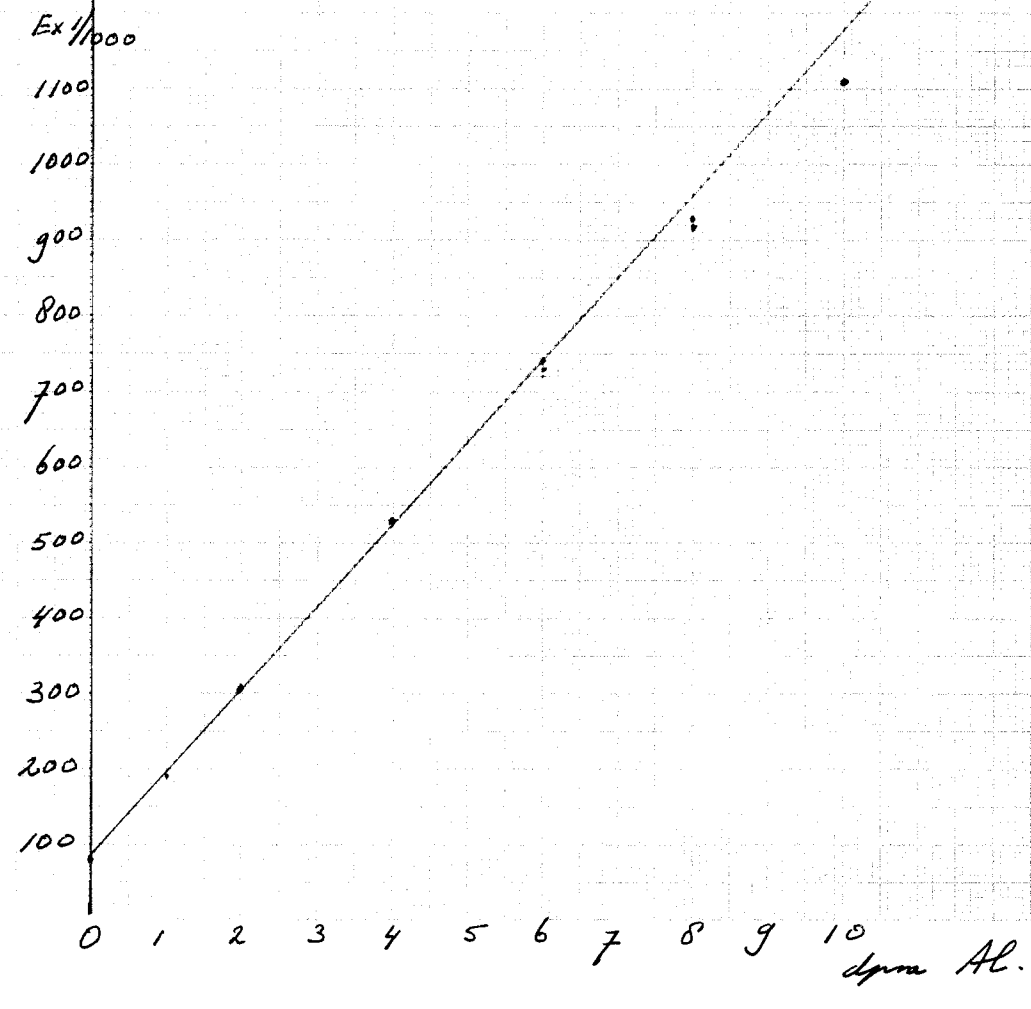
vitalron colorimeter.



figuur 2

golflengte 595 nm, 1 cm cuvet

Zeiss spektrofotometer PMQ II



Plant Analysis

3.17 Colorimetric determination of aluminium (solution B)

Principle.

Aluminium ions form a coloured lake with Eriochrome Cyanine R. By combination with a polycyclic ketoamine an extremely stable and coloured complex is formed. The method is specific and even Fe, if present in the divalent form, will not interfere under normal quantities.

Reagents.

Eriochrome cyanine R-solution: dissolve in water separately 500 mg of eriochrome cyanine R/100 ml, 12,5 g of NH_4NO_3/100 ml, 12,5 g of NaCl/100 ml. Transfer quantitatively into 500 ml volumetric flask, add 4 ml of HNO_3 (s.g. 1,40) and make up to the mark.

Diluted eriochrome cyanine R: mix 200 ml of the first solution with 300 ml of water.

Ascorbic acid: 2g/100 ml. Prepare fresh.

Sodiumsulphite: 2,5 g of Na_2SO_3 (or 5,0 g of Na_2SO_3. 7aq) /100 ml. Prepare fresh.

Polycyclic keto amine: (obtainable from Amchem Products, Inc., Ambler, Pa, USA or N.V. Mavom, O. Singel 248, Leiden, Netherlands) 0,7 g /100 ml. Prepare fresh.

Sodium acetate: 200 g of Na-ac. 3aq (or 120 g Na-ac)/ 500 ml. Keep in plastic bottle.

Mixed reagent: mix 100 ml of sodium sulphite, 100 ml of polycyclic keto amine, 100 ml of sodium acetate and 450 ml of water. Prepare fresh. Do not use rubber stoppers.

Sulphuric acid: 0,16N: 4,5 ml H_2SO_4 (s.g. 1,84)/ litre standard-solution Al 50 ppm: dissolve 0,2198 g of $KAl(SO_4)_2$.
12 aq/250 ml sulphuric acid 0,16N.

Standardseries.

Pipette into 50 ml volumetric flasks 0 - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 ml of the standardsolution and make up to the mark with sulphuric acid 0,16 N. Transfer to plastic bottles.

Procedure.

Pipette into 50 ml erlenmeyer flask, 1 ml of the standardseries and sample solution. Then add in this sequence:

5 ml of ascorbic acid 2 %. Mix, wait 5 min.

5 ml of diluted eriochrome cyanine R. wait 5 min.

15 ml of mixed reagent. Shake after each addition and wait 1 hour. Measure (1 cm cuvette) at 595 nm.

Remarks.

1. The colour is stable for two hours.
2. All glassware has to be treated with chromic acid, otherwise the results will not be reproducible because of hydrolysis of the glass and subsequent Al-desorption.
3. The polycyclic keto amine being a fatty acid soils the glassware. Treat it with chromic acid. Do not use a detergent because of contamination with Al.
4. No interference of 10 γ Ni, 50 γ Cu, 100 γ Mn, 10 γ Co. The presence of 200 γ Fe results in a positive error of about 1 %. These interferences where checked with 2 γ Al present.
5. The pH of the find solution should be between 5,5 - 5,1. There is a slight pH influence of 0,008 extinction units per 0,4 pH units.

Literature.

The method described is a modification of the procedure proposed by U.T. Hill: Anal. Chem. 38, 654, 1966.

nr.	"Aluminon" dpm Al		"Eriochroom cyanine R" dpm Al		Fe gehalte dpm Fe	
12226	0.1	0.0	0.1	0.1	0.5	0.6
12227	1.2	1.1	1.0	0.9	0.7	0.9
12228	0.6	0.5	0.2	0.2	1.3	1.5
12229	0.2	0.3	0.1	0.1	0.8	0.9
12230	1.0	1.0	0.6	0.5	1.7	1.4
12231	0.7	0.7	0.4	0.3	1.2	1.4
12232	1.0	1.1	0.6	0.5	1.4	1.6
12233	0.8	0.8	0.5	0.5	1.3	1.4
12234	1.5	1.5	0.9	0.8	1.8	2.0
12235	0.5	0.6	0.3	0.2	1.0	1.1
12236	0.8	0.7	0.5	0.5	1.1	1.2
12237	0.5	0.5	0.3	0.3	0.8	1.0
12238	1.0	0.9	0.4	0.3	1.5	1.7
12239	1.4	1.5	0.6	0.7	2.0	2.2
12240	0.2	0.2	0.1	0.0	0.9	1.0
12241	2.8	2.8	2.3	2.1	1.9	2.0
12242	2.3	2.2	1.4	1.3	2.1	2.3
12243	1.5	1.5	0.9	0.8	1.8	2.1
12244	1.3	1.2	0.6	0.6	1.8	2.0
12245	1.3	1.4	0.7	0.6	1.8	1.9
12246	0.5	0.5	0.2	0.1	1.2	1.4
12247	0.4	0.4	0.4	0.3	0.7	0.9
12248	0.4	0.4	0.3	0.3	0.7	0.8
12249	0.4	0.4	0.1	0.1	1.0	1.0
12250	0.3	0.3	0.1	0.1	1.0	1.0
Σ	22.7	22.5	13.6	12.2	32.0	35.3
gem.	0.9	0.9	0.5	0.5	1.3	1.4

duplo onderzoek in tweevoudig bereide extracten.

Nr.	"Aluminon" Wageningen		Gemiddeld 3 lab's	Eriochroom Cyanine 23-6		Eriochroom Cyanine 24-6		Aluminon 23-6		Aluminon 24-6		Huer	
Jan-feb.													
1	1	1	2	1.6	1.6	1.6	1.6	1.3	1.8	2.0	1.8	1	1
2	0	0	0	0.4	0.4	0.4	0.5	0.9	1.0	1.0	0.9	1	1
3	5	5	7	5.9	5.9	5.8	5.8	8.8	8.7	8.9	9.0	11	10
4	5	5	7	5.9	5.9	5.7	5.6	8.9	9.3	9.1	9.5	11	10
5	1	1	1	2.4	2.2	2.3	2.3	2.6	2.8	3.1	2.8	0	0
6	1	1	1	0.6	0.6	0.7	0.7	0.9	1.0	1.0	0.9	0	0
Σ	13	13	18	16.8	16.6	16.5	16.5	23.4	24.6	25.1	24.9	24	22
gem.	2.2	2.2	3.0	2.8	2.8	2.8	2.8	3.9	4.1	4.2	4.2	4.0	3.7
mei-juni													
1	0	0	1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.3	0.4	0.3	0.3	1	1
2	5	6	6	7.3	7.7	7.2	7.7	7.9	8.9	8.5	9.2	1	1
3	0	1	0	0.3	0.3	0.5	0.5	1.1	1.2	1.2	1.3	1	1
4	0	0	0	0.3	0.3	0.4	0.4	2.2	0.7	0.7	0.7	1	1
5	12	12	13	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	5	5
6	1	1	0	0.4	0.4	0.5	0.5	1.3	1.0	1.1	1.4	1	1
Σ (-5)	6	8	7	8.3	8.7	8.7	9.2	12.8	12.2	11.8	12.9	5	5
gem. n=5	1.2	1.6	1.4	1.7	1.7	1.7	1.8	2.6	2.4	2.4	2.6	1.0	1.0

Eriochroom Cyanine en aluminon: 4 x ondersocht in tweevoudig bereide extracten.
Gehalten in dpm.

Aanvullingen op het verslag van de Colorimetrische bepaling van Aluminium met Eriochroom Cyanine R.

Men vond (zie verslag) de ijkcurve van de bepaling van Al met eriochroom cyanine R in morgan recht tot 6 & 7 dpm.
Voor de bepaling van Al in grondextracten is een rechte ijkcurve tot 10 dpm gewenst. Daarom is een 1:1 verdunning noodzakelijk en werden ter toetsing van de standaardreeks 3 maal en van het S-monster 10 maal 0.5 ml i.p.v. 1.0 ml gepipetteerd.
De ijkcurve is dan inderdaad tot 10 dpm recht (figuur 1).
De resultaten van het S-monster staan in tabel 1 vermeld.

	dpm Al										Σ	$\bar{m}$
S-monster	0.3	0.3	0.4	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.4	0.3	2.9	0.3

tabel 1.

Voor de Al-bepaling met eriochroom cyanine R in grondextracten wordt voortaan i.p.v. 1 ml 0.5 ml gepipetteerd. Omdat na toevoeging het totaal volume ruim 25 ml bedraagt kan zonder bezwaar de 0.5 ml toe te voegen morganoplossing weggelaten worden. Het aangepaste voorschrift van Al in grond is opgenomen als bijlage I[a] en een voorlopig voorschrift van Al in gewas als bijlage II.[a]

Absorptiemetingen zijn verricht met de standaarden 1.4 en 10 dpm Al (bijlage III[a] en figuur 2). Het golflengtegebied waarbij de metingen zijn verricht ligt tussen de 500 en 650 nm. De grootte van de stappen tussen de opeenvolgende golflengten is 5 nm, hetgeen nog nauwkeurig is in te stellen.
Bij de golflengten 595 nm is de lichtabsorptie maximaal, hetgeen overeenkomt met in het verslag voorgestelde golflengte.

Ook is er een proefje gedaan naar de invloed van wel en niet met bichromaat gereinigd glaswerk.
Voor deze proef nr.1 is van een serie van 25 monsters de Al bepaald met eriochroom cyanine R. Voor deze bepaling zijn onbehandelde en behandelde colorimeterbuizen gebruikt. De resultaten staan vermeld in bijlage IV.[a]
In een tabel zijn de gemiddelde waarden van de analyse resultaten van wel en niet met chroomzuur behandeld glaswerk opgenomen. Tevens is in de tabel en bijlage het gemiddelde opgenomen van de door het routinelab gevonden Al cijfers met de Aluminon methode.

colorimeterbuizen behandeld	1.6
colorimeterbuizen onbehandeld	1.3
Aluminon methode	2.0

Tabel. Proef nr.1

Het gemiddelde van de analyse resultaten in dpm Al.

Uit de tabel blijkt dat voor aluminium hogere waarden gevonden wordt indien deze bepaling verricht wordt in met chroomzuur behandelde colorimeterbuizen, hetgeen vreemd is.
Bij het 1e proefje zijn alleen de colorimeterbuizen behandeld.
In proef nr.2 is al het glaswerk o.m. inzetpotten, filtraatpotten, colorimeterbuizen, standaardbuizen, met chroomzuur behandeld. De resultaten hiervan zijn in bijlage V vermeld. In deze bijlage zijn ook de Al resultaten van het routinelab met de aluminon methode opgenomen.
In de volgende tabel zijn de gemiddelde van die resultaten van bijlage Va weergegeven.

inzetpotten behandeld met chroomzuur	colorimeterbuizen behandeld	0.5
	colorimeterbuizen onbehandeld	0.2
inzetpotten onbehandeld	colorimeterbuizen behandeld	0.5
	colorimeterbuizen onbehandeld	0.4
Al met aluminon	volgens routinelab	0.8

Tabel. proef nr.2

Het gemiddelde van de analyse resultaten in dpm Al.

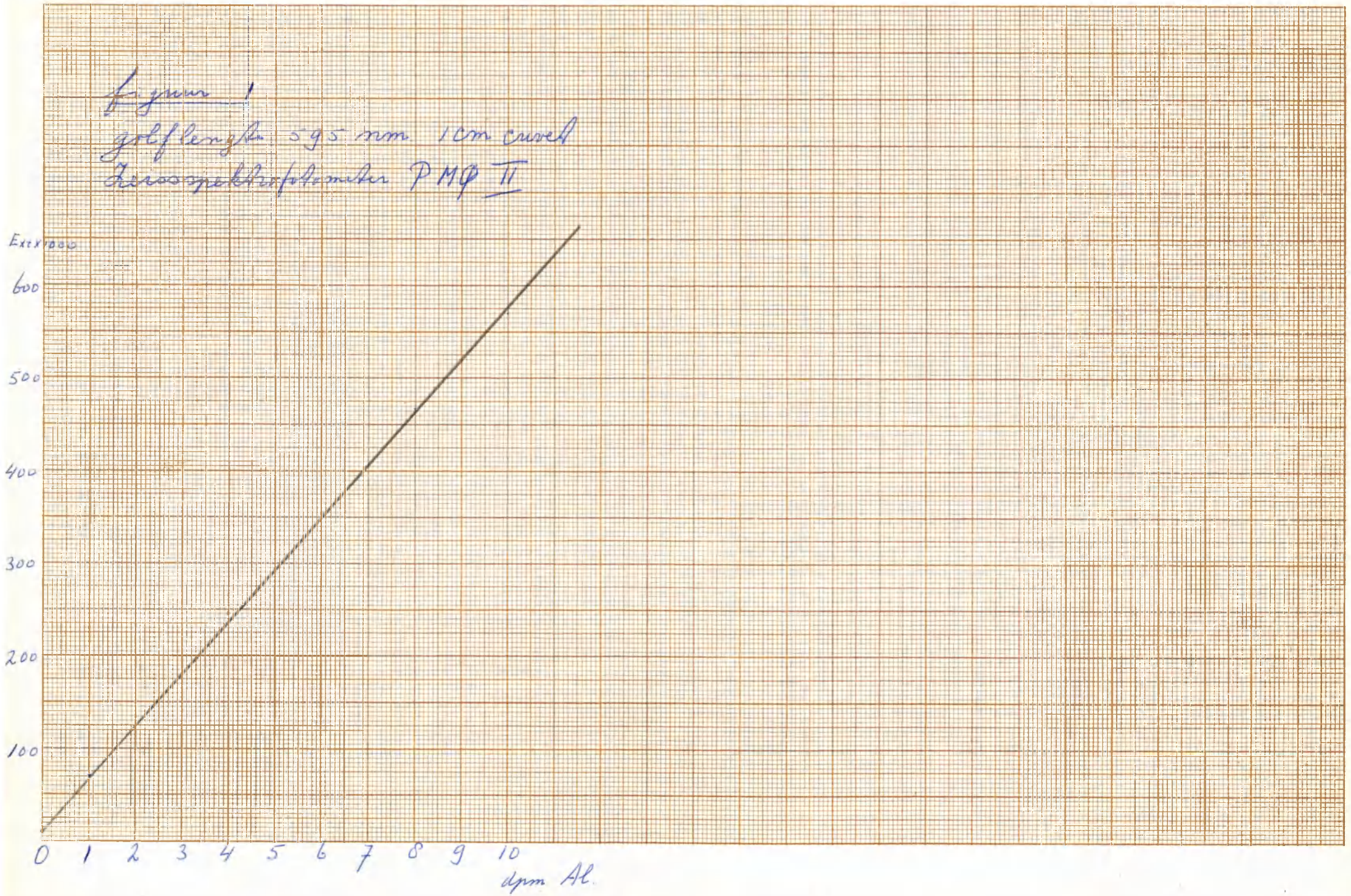
Uit de resultaten van de beide tabellen blijkt dat bij gebruik van glaswerk behandeld met chroomzuur hogere waarden voor Al gevonden wordt dan bij gebruik van onbehandeld glaswerk. Dit is geheel in tegenstelling met hetgeen het lab voor landbouwscheikunde te Wageningen heeft gevonden nl. in de bijlage I van hun verslag staat juist aangegeven dat behandeling van het glaswerk met chroomzuur nodig is i.v.m. het vrijkomen van aluminium door hydrolyse van het glas.
In beide proefjes zijn de analyse resultaten van de Al-bepaling met eriochroom cyanine R lager dan van de Al-bepaling met aluminon. Hetzelfde beeld is in het verslag geconstateerd. Vergeleken met andere laboratoria waren de resultaten met aluminon daar ook te hoog. Mogelijk is de invloed van storende elementen bij die bepaling groot.

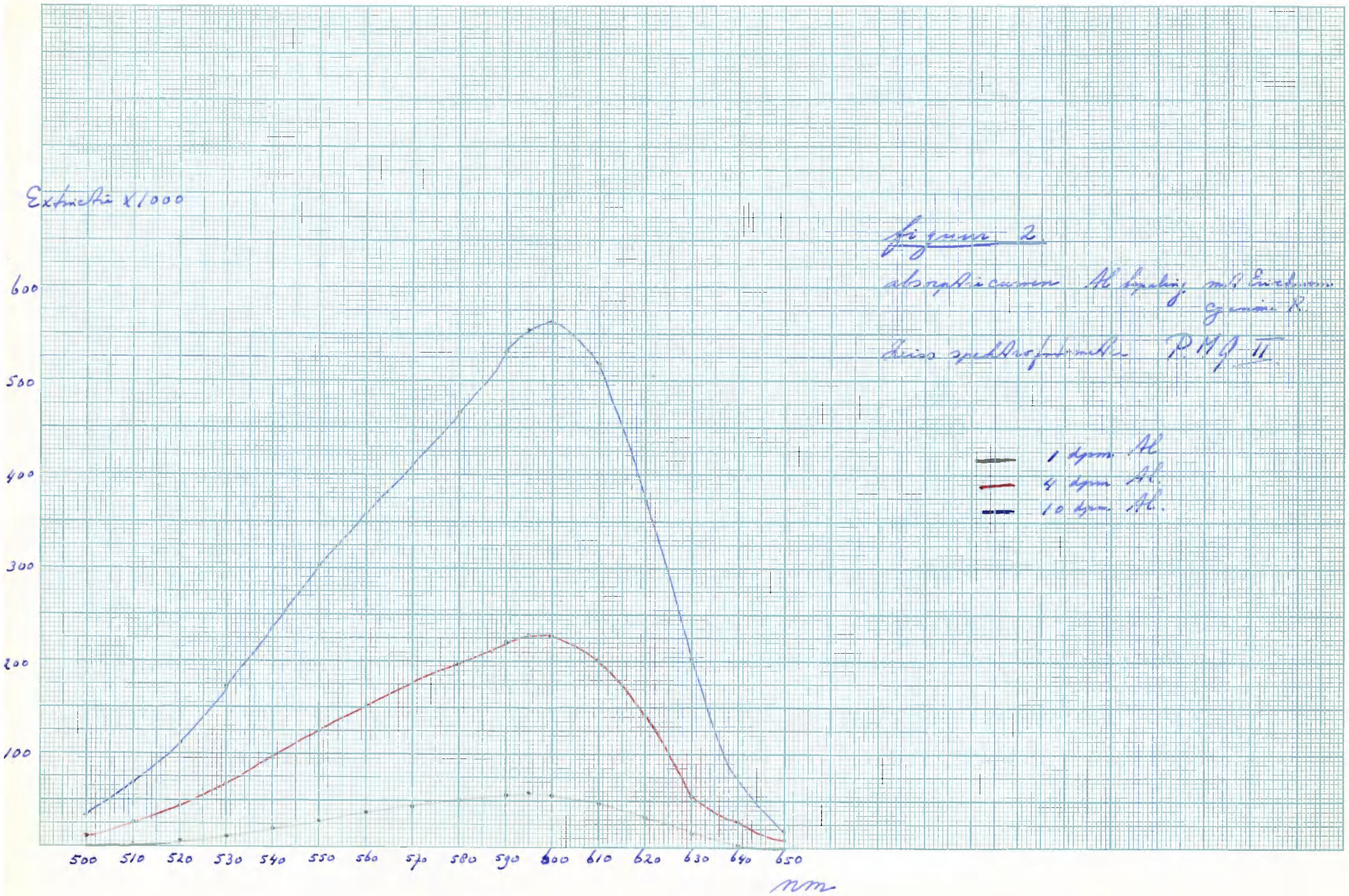
P.A. van Dijk.

Figure 1

golflength 595 nm 1cm cuvet

Zeeuwspektrofotometer PMQ II





Figur 2

absorptionskurven Al bestimmt mit Zeiss-Gerät R.

Zeiss spektrophotometer P.M.Q. II

ALUMINIUM BEPALING.

Apparatuur:

potjes, 175 ml, 100 ml en 10 ml.
trechters, polyaethleen, ø 15 cm en ø 9 cm.
filtreerpapier, G. Schut en Zonen, V 257, ø 18.5 cm.
schudmachine, slaglengte 5.8 cm, 160 t.p.m., voorzien van een uurwerkschakelaar.
colorimeter, Vitraton.
doseerapparaat, zelfbouw grond-lab waarmee reagens automatisch gedoseerd wordt.

Reagentia:

morganoplossing, 0.50 n; pH 4.80:
Vul een 10 liter fles voor 3/4 met gedemineraliseerd water.
Voeg toe 1 kg natriumacetaat, $CH_3COONa.\ 3H_2O$. chem.z. en 300 ml azijnzuur 99-100 %, joodgetal vlgs Wijs, chem.z.
Roeren met een grote roerstaaf totdat alles is opgelost, daarna aanvullen tot de streep met gedemineraliseerd water. pH meten.

eriochroom-cyanine oplossing:
500 mg eriochroom-cyanine R. in 100 ml gedemineraliseerd water oplossen.
12.5 g. NH_4NO_3 in 100 ml gedemineraliseerd water oplossen.
12.5 g. NaCl in 100 ml gedemineraliseerd water oplossen.
Deze 3 oplossingen quantitatief overbrengen in een maatkolf van 500 ml, voeg toe 4 ml HNO_3 ± 65 %, goed mengen en aanvullen met gedemineraliseerd water.

verdunde eriochroom-cyanine oplossing:
meng 200 ml van de onverdunde oplossing met 300 ml gedemineraliseerd water.

ascorbinezuur, 2 %; chem.z.:
2 g. ascorbinezuur in 100 ml gedemineraliseerd water oplossen.
Direct voor het gebruik bereiden.

natriumsulfiet, 5 %; chem.z.:
5.0 g. $Na_2SO_3\ 7\ H_2O$ oplossen in 100 ml gedemineraliseerd water.
Direct voor het gebruik bereiden.

polycyclische keto-amine, 0,7 %; N.V. Mavom, O-Singel 248, Leiden.

0,7 g oplossen in 100 ml gedemineraliseerd water.

Direct voor het gebruik bereiden.

natriumacetaat, 40 % chem.z.:

200 g natriumacetaat $3H_2O$ in 500 ml gedemineraliseerd water oplossen. Bewaren in een plastic fles.

mengreagens:

meng 100 ml van de 5 % natriumsulfietoplossing, 100 ml van de 0,7 % polycyclische keto-amineoplossing, 100 ml van de 40 % natriumacetaatoplossing en 450 ml gedemineraliseerd water. De oplossing niet in aanraking met rubberstoppen laten komen.

Direct voor het gebruik bereiden.

hoofdstandaardoplossing, 10 dpm aluminium:

0.1758 g droog kalium-aluminiumaluin, $K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ p.a. oplossen en aanvullen tot 1000.0 ml met morganoplossing.

De oplossing bewaren in een pyrexfles.

standaardoplossingen:

1 dpm aluminium;	10,0 ml	van de hoofdstandaard aanvullen tot 100,0 ml met morganoplossing en bewaren in een polyaethleen fles.
2 dpm aluminium;	20,0 ml	idem
4 dpm aluminium;	40,0 ml	idem
6 dpm aluminium;	60,0 ml	idem
8 dpm aluminium;	80,0 ml	idem
10 dpm aluminium;	100,0 ml	idem

Uitvoering van de analyse:

Luchtdroge en gemalen grond en morganoplossing in de verhouding van 1 gram : 2.5 ml brengen in een pot van 175 ml.

Het mengsel gedurende 30 minuten krachtig mechanisch schudden.

Hierna filtreren over filter V 257, ø 185 mm. Ook alle grond op het filter brengen. Van het filtraat, opgevangen in een potje van 100 ml, en van de standaard oplossingen 0,5 ml pipetteren.

Aan de filtraten en standaarden toevoegen (zie opmerking):

5 ml ascorbinezuur 2 %, goed mengen, 5 minuten wachten.

5 ml verdunde eriochroom-cyanineoplossing, goed mengen, 5 minuten wachten, 15 ml mengreagens, goed mengen.

Na 1 uur de kleurintensiteit bepalen met de colorimeter t.o.v. standaard 0 dpm bij 595 n.m.

De kleur is tenminste 2 uur stabiel.

note: Al het glaswerk moet worden behandeld met chroomzuur i.v.m. het vrijkomen van aluminium door hydrolyse van het glas.

opmerking:

Zowel bij het doseren (pipetteren) van de beide reagentia als bij het meten van de kleurintensiteit beginnen bij 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 dpm aluminium in het 1:2.5 extract. Deze resultaten met één decimaal opgeven.

ALUMINIUM BEPALING.

Apparatuur:

bekerglazen, hoog model, van 400 ml.
waterbad.
horlogeglazen, Ø ca. 8 cm.
electrische kookplaat, van 500 - 1500 watt.
maatkolven, van 100 ml.
flesjes, van 50 ml.
spektrofotometer, Zeiss PMQ II of,
colorimeter, Kipp.
filtreerpapier, vouwfilter. G. Schut en Zn. no V 214 Ø 164 mm.

Reagentia:

salpeterzuur, HNO_3; 65 %; p.a.
perchloorzuur, $HClO_4$; 70 %; p.a.
zoutzuur, HCl; gec; p.a.
zoutzuur, HCl; 0.1 n; p.a.:
8,0 ml 38 % zoutzuur aanvullen tot 1,0 l met gedemineraliseerd water.
eriochroom-cyanine R; p.a.
eriochroom-cyanine oplossing:
500 mg eriochroom cyanine R in 100 ml gedemineraliseerd water oplossen.
12.5 g NH_4NO_3 in 100 ml gedemineraliseerd water oplossen.
12.5 g NaCl in 100 ml gedemineraliseerd water oplossen.
Deze oplossingen quantitatief overbrengen in een maatkolf van 500 ml, voeg toe 4 ml HNO_3 65 %, goed mengen en aanvullen met gedemineraliseerd water.

Verdunde eriochroomoplossing:
meng 200 ml van de onverdunde oplossing met 300 ml gedem.water.
ascorbinezuur, 2 %; chem.z.:
2 g oplossen in 100 ml gedemineraliseerd water.
Direct voor het gebruik bereiden.

natriumsulfiet, 5 %; chem.z.
5,0 g Na_2SO_3 $7H_2O$ oplossen in 100 ml gedemineraliseerd water.
Direct voor het gebruik bereiden.

polycyclische keto-amine, 0,7 %; N.V. Mavom, O-Singel 248, Leiden.

0,7 g polycyclische keto-amine oplossen in 100 ml gedem.water. Direct voor het gebruik bereiden.

natriumacetaat, 3 H_2O 40 %; chem.z.:

200 g natriumacetaat $3H_2O$ oplossen in 500 ml gedem.water. Deze oplossing bewaren in een plastic fles.

mengreagens:

meng 100 ml van de 5 % natriumsulfietoplossing, 100 ml van 0,7 % polycyclische keto-amine oplossing, 100 ml van de 40 % natriumacetaatoplossing met 450 ml gedem.water. De oplossing niet in aanraking met rubberstoppen laten komen. Dit mengreagens direct voor het gebruik bereiden.

hoofdstandaardoplossing; 10 dpm Al; 0.05 n aan HCl.

0.1758 g droog kalium-aluminiumaluin, $K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ p.a. oplossen in gedem.water. Voeg toe 100 ml 0.5 n HCl en vul aan met gedem.water tot 1000.0 ml.

standaardoplossingen:

0 dpm aluminium;	0 ml	van de hoofdstandaard pipetteren en aanvullen met HCl 0.05 n tot 100.0 ml. Bewaren in een polyaethleen fles.
1 dpm aluminium;	10,0 ml	idem
2 dpm aluminium;	20,0 ml	idem
4 dpm aluminium;	40,0 ml	idem
6 dpm aluminium;	60,0 ml	idem

Uitvoering van de analyse:

3.000g luchtdroog gewas in een bekerglas van 400 ml brengen. Bij elke serie van 18 monsters een standaardmonster, en twee blanco's meenemen.

5 ml salpeterzuur, 65 %, toevoegen; roeren met afgeplatte roerstaaf. Tot bijna droog dampen op een waterbad. Deze bewerking herhalen. Vervolgens eerst toevoegen 10 ml 1:1 verdund salpeterzuur en het materiaal fijn wrijven; pas daarna twee glasparels en 10 ml ca. 70 % perchloorzuur toevoegen.

VOORZICHTIG met perchloorzuur; OGEN beschermen!!!!

Op een electrische kookplaat op stand 500 watt (zachtjes) destrueren. Het horlogeglas schuin op het bekerglas leggen. Als er nog ongeveer 1 à 1,5 ml in het bekerglas is, dan op stand 1000 watt (hard) droogkoken.

De horlogeglazen geleidelijk schuiner leggen (voorzichtig!).
Zijn er na droogdampen nog zwarte delen in de as of aan het glas, dan moet eerst een weinig 1:1 verdund salpeterzuur en daarna een weinig perchloorzuur worden toegevoegd en drooggedampt op stand 1000 watt.
Tenslotte de as driemaal met 2 ml zoutzuur gec. afroken op een waterbad en het residu in 1.5 ml zoutzuur gec. en een weinig gedem.water oplossen door verwarmen en fijn wrijven.
Het warme destruaat in een maatkolf van 100 ml overspoelen en na afkoelen aanvullen met gedem.water. Hierna filtreren over Schut vouwfilter.
Van het destruaat en standaardoplossingen 1 ml pipetteren in een flesje van ca. 50 ml. Toevoegen : 5 ml ascorbinezuur 2 %, 5 ml verdunde eriochroom cyanine oplossing en 15 ml mengreagens.
Na elke toevoeging goed schudden en 5 minuten wachten voor de volgende toevoeging. Na 1 uur de kleurintensiteit bepalen t.o.v. standaard 0 dpm in cuvetten van 1 cm bij 595 nm.
De kleur is tenminste 2 uur stabiel.

note: Al het glaswerk moet worden behandeld met chroomzuur i.v.m. het vrijkomen van aluminium door hydrolyse van het glas.

Berekening van de uitkomsten:

De via de standaardcurve verkregen resultaten in mg Al per liter vermenigvuldigen met $\frac{100}{3}$ = dpm Al in luchtdroog materiaal.

De resultaten opgeven in gehele getallen.

Absorptiemetingen aluminiumstandaarden (Ext. x 1000).

Golflengten (nm)	dpm Al			Extinctie herleid tot Extinctie 1 dpm		
	1	4	10			
500	- 3	11	35	3	3	4
505	- 1	18	51	1	4	5
510	1	26	69	1	6	7
515	3	33	87	3	8	9
520	6	44	113	6	11	11
525	9	56	142	9	14	14
530	12	68	172	12	17	17
535	16	82	203	16	20	20
540	20	96	236	20	24	24
545	24	111	269	24	28	27
550	29	125	302	29	31	30
555	33	138	331	33	34	33
560	37	153	359	37	38	36
565	41	164	387	41	41	39
570	44	177	412	44	44	41
575	48	188	439	48	47	44
580	51	198	467	51	50	47
585	54	211	498	54	53	50
590	56	222	531	56	56	53
595	58	228	555	58	57	56
600	56	228	564	56	57	56
605	54	222	553	54	56	55
610	48	203	517	48	50	52
615	41	179	459	41	45	46
620	33	144	373	33	36	37
625	24	109	290	24	27	29
630	15	55	203	15	16	20
635	8	47	138	8	12	14
640	3	27	79	3	7	8
645	1	15	46	1	4	5
650	0	8	17	0	2	2

Bepaling Aluminium m.b.v. Eriochroom Cyanine R.

Lab.nr.	Al dpm glaswerk met dichromaat behandeld.	Al dpm glaswerk niet met dichromaat.	Al dpm Aluminon.
20301	0.0	0.0	0.2
20302	0.4	0.0	0.8
20303	0.4	0.0	0.6
20304	1.3	0.8	1.7
20305	2.7	2.3	3.4
20306	1.5	0.8	2.0
20307	1.7	0.9	2.2
20308	0.3	0.0	0.8
20309	0.1	0.0	0.6
20310	3.2	2.8	3.8
20311	2.3	1.9	4.0
20312	4.3	3.9	6.3
20313	>10.0	>10.0	>10.0
20314	0.7	0.0	0.8
20315	0.2	0.0	0.4
20316	0.3	0.0	0.3
20317	0.3	0.0	0.5
20318	0.1	0.0	0.2
20319	0.0	0.0	0.0
20320	0.2	0.0	1.0
20321	0.2	0.0	0.3
20322	0.0	0.0	0.0
20323	0.1	0.0	0.4
20324	0.2	0.0	0.6
20325	>10.0	>10.0	>10.0

S

Behandeling glaswerk met $K_2Cr_2O_7$ bij Al-bepaling.

Lab.nr.	Inzetpotten behandeld.		Inzetpotten niet behandeld.		Aluminon.
	colorimeter-buizen behandeld.	colorimeter-buizen onbehandeld.	colorimeter-buizen behandeld.	colorimeter-buizen onbehandeld.	
20426	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
20427	0.4	0.2	0.5	0.4	0.5
20428	0.9	0.0	0.8	0.6	1.0
20429	0.2	0.0	0.2	0.2	0.6
20430	0.2	0.0	0.3	0.2	0.5
20431	1.0	0.6	0.9	0.7	1.6
20432	0.3	0.2	0.3	0.4	0.7
20433	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
20434	1.4	1.0	1.7	1.0	2.0
20435	0.7	0.4	0.7	0.6	1.0

Aanvulling chloride-verslag.

Bij toepassing van de colorimetrische chloorbepaling in het routinewerk voldeed deze methode slecht. Daarom werd deze bepaling nog eens in behandeling genomen.
Opgemerkt werd, dat vaak die monsters fout waren, die bij titratie met $Hg(NO_3)_2$ een miskleur gaven. Aangezien deze miskleuring een kwestie is van pH werd van monsters van verschillende pH op enkele manieren het chloridegehalte bepaald, resp. titrimetrisch (met $Hg(NO_3)_2$ en volgens Mohr), potentiometrisch en colorimetrisch. zie tabel I.

TABEL I.

Lab.nr.	pH	$Hg(NO_3)_2$	Mohr	Pot.	$Hg(NO_3)_2$ routine	colorimetrisch 1/9	3/9	7/9
V2	7.92	26	23	28	28	36	35	31
V3	7.80	36	34	36	36	44	39	38
V7	5.48	11	9	13	13	17	19	18
V8	5.52	14	19	11	17	18	22	20
V9	6.04	13	8	11	12	15	17	18
V13	6.84	17	14	16	16	21	19	19
34315	7.00	17	14	14	14	38	18	19
34323	7.28	17	13	17	18	17	22	22
34338	6.66	22	22	21	22	25	26	22
34346	7.63	5	3	2	3	4	13	13

De bij de verschillende methoden verkregen cijfers kwamen goed met elkaar overeen. De colorimetrische methode blijkt wisselvallig. Bij dezelfde pH werden goede en foutieve cijfers verkregen. De pH van de monsters zal derhalve geen invloed hebben. Verder was het eindvolume van het oorspronkelijk voorschrift 50 ml. Dit volume hebben wij teruggebracht tot 12.5 ml, waarbij o.a. eigenlijk 4.75 ml gedem.water en 3.75 ml ethanol toegevoegd moest worden, deze toevoegingen zijn vereenvoudigd tot 4.5 ml gedem.water en 4 ml ethanol.
Deze vereenvoudiging werd nu als mogelijke foutenbron gezien.
Daarom werden enkele monsters met toevoeging van 4.75 ml gedem.water en 3.75 ml ethanol bepaald (tabel II).

TABEL II.

Lab.nr.	mg NaCl/100 gr.gr.	
	Routine	Colorim.
35026	32	31
35027	37	44
35028	106	110
35029	110	109
35030	64	75
35031	29	31
35032	25	28
35033	8	15
35034	26	29
35035	40	42

Deze verandering gaf bij vergelijking met de titrimetrische methode geen verbetering, zodat we ons aan de oude toevoeging kunnen houden.
Omdat bij de colorimetrische chloorbepaling eerst 10.5 ml reagens toegevoegd wordt en dan 1.5 ml, kan de niet ideale menging de oorzaak van de fouten zijn. Tevens zou deze verhouding van de toevoegingen zeker fouten opleveren bij gebruik van de Escargot, omdat dan alleen gemengd kan worden door het inspuiten van reagens. Daarom werden 10 monsters op twee manieren bepaald, n.l. éénmaal volgens voorschrift dus 2 doseringen en éénmaal met één dosering, waarbij het $Hg(SCN)_2$ aan de mengoplossing werd toegevoegd.
Voor vergelijking met de titrimetrische bepaling zie tabel III.

TABEL III.

	mg NaCl/100 gr.gr.		
	colorimetrisch		titrimetrisch
Lab.nr.	2 dos	1 dos	Routine
35626	109	126	110
35627	107	107	108
35628	80	75	78
35629	16	19	16
35630	132	125	129
35631	25	23	26
35632	73	76	70
35633	55	54	53
35634	75	76	78
35635	73	87	74

Nogmaals werden 20 monsters bepaald met één dosering en met de titrimetrische bepaling vergeleken (tabel IV).

TABEL IV.

	mg NaCl/100 gr.gr.			mg NaCl/100 gr.gr.	
Lab.nr.	col. 1 dos	titr.	Lab.nr.	col. 1 dos	titr.
35776	28	29	35790	10	10
35777	27	25	35791	40	38
35778	87	85	35792	15	16
35779	73	74	35793	9	6
35780	81	82	35794	16	17
35781	84	86	35795	15	16
35782	81	82			
35783	18	19			
35784	85	83			
35785	43	46			
35786	43	44			
35787	33	29			
35788	41	45			
35789	15	16			

Hierna werd de colorimetrische chloridebepaling (nu met één dosering) van 7-10-'71 tot 28-10-'71 in duplo op het routinelab uitgevoerd en vergeleken met de titrimetrische bepaling.
Uit de hieruit verkregen 1332 gegevens werd een steekproef van 109 genomen en statistisch verwerkt.

Resultaat: titrimetrisch : $S^2 = 5.80$ $S = 2.41$ v.c. 5.9 %
colorimetrisch : $S^2 = 10.16$ $S = 3.19$ v.c. 8.4 %

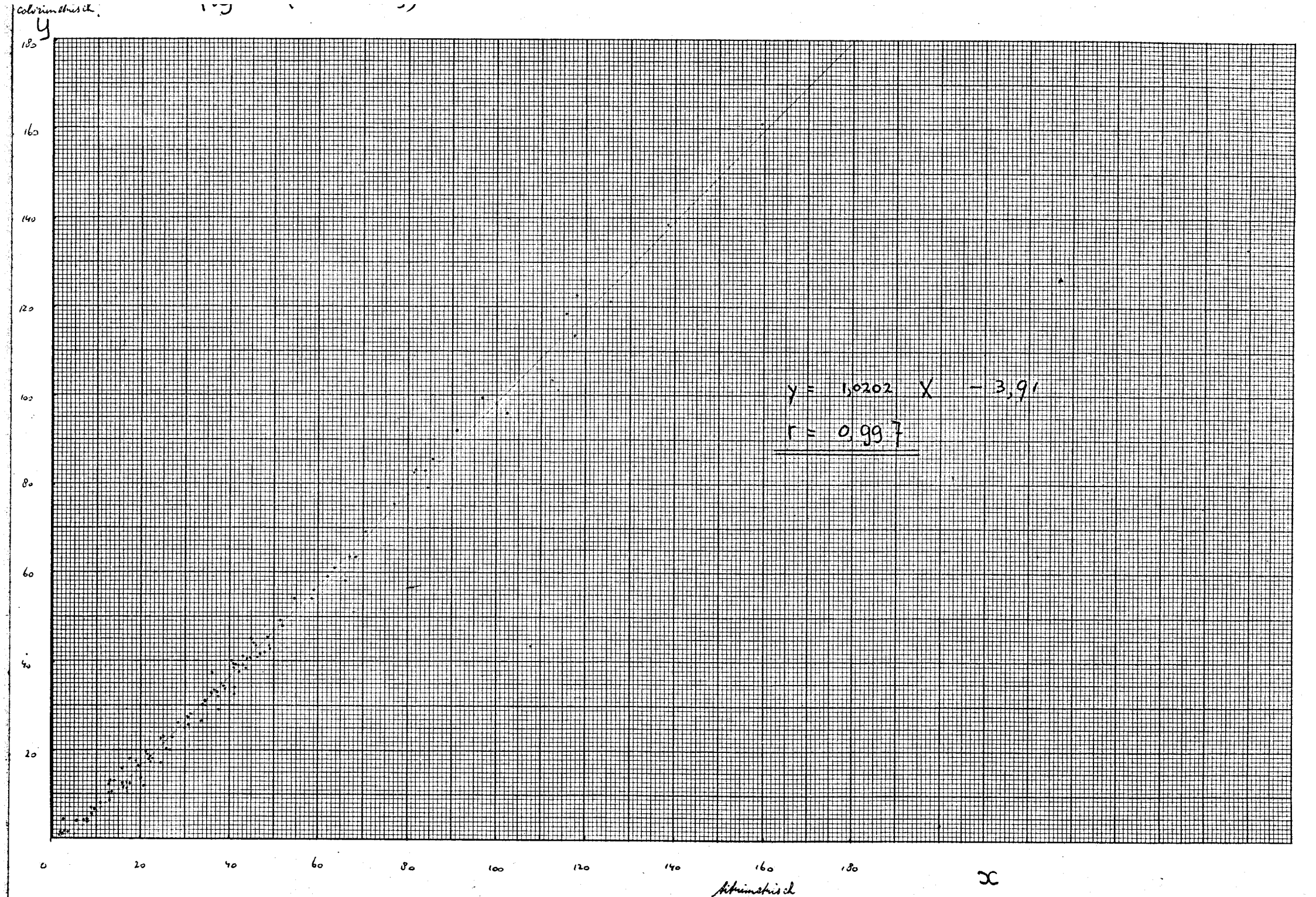
De dupliceerbaarheid van de colorimetrische bepaling is iets minder goed dan van de titrimetrische bepaling, maar is niet slecht te noemen.
Het verband tussen de beide bepalingen werd gevonden als (fig. I) =

$$y = 1.0202x - 3.91$$
$$r = 0.997$$

waarbij y = colorimetrische methode
x = titrimetrische methode.

December 1971.
W.H. v.d. Berg.

colorimetrisch.



Colorimetrische Chloorbepaling.

Apparatuur:

potten, 175 ml.
buisjes, 15 ml, polyaethyleen.
trechters, polyaethyleen, ø 15 cm.
filtreerpapier, G. Schut en Zonen, VF 215, ø 24 cm.
colorimeter, Vitratron, type UC 200.
schudmachine, G.F.L. horizontaal roterend, slaglengte 30 mm, stand 60 - 170 t/min, voorzien van een uurwerkschakelaar.

Reagentia:

Ethanol, niet gedenatureerd; chloridevrij; 96 %.
Salpeterzuur, HNO_3; 65 %, p.a.
Mercurithiocyanaatoplossing, $Hg(SCN)_2$, p.a.
Verzadig met behulp van een magnetische roerder ethanol bij kamertemperatuur met mercurithiocyanaat.
Daarna filtreren; heldere oplossing in bruine fles bewaren.
Ferrinitraatoplossing, $Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$; p.a.
100 gr. ferrinitraat oplossen in gedem.water, 430 ml HNO_3 65 % toevoegen en aanvullen tot 1 liter.
Mengoplossing:
Meng $2\frac{1}{4}$ deel gedem.water met 2 delen ethanol, 1 deel ferrinitraatoplossing en 3/4 deel mercurithiocyanaatoplossing.
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 oplossing bewaren in een polyaethyleen fles.

Standaardoplossingen:

25 mg NaCl/100 gr.ldr.gr.	5.0 ml	van de hoofdstandaardoplossing afpipetteren en aanvullen tot 100.0 ml met gedem. water. Bewaren in een polyaethyleen fles.
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, driemaal pipetteren. De eerste hoeveelheid wegwerpen; de andere hoeveelheden dienen voor het samenstellen van twee standaardreeksen. Bij de filtraten en standaarden 12 ml mengoplossing doseren, nadat doseerfles, slangen en klep tweemaal zijn voorgespoeld met de te gebruiken mengoplossing.

Na 15 minuten de kleurintensiteit bepalen met de colorimeter.

Metingen t.o.v. standaard 0 mg NaCl/100 gr.ldr.gr., in een cuvet van ca. 10 mm Ø, bij 460 nm.

Opmerking:

Zowel bij het doseren (pipetteren) van de beide 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:

Verkregen extincties via de ijkcurve aflezen in mg NaCl per 100 gr. luchtdroge grond.