

cb

Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk

A

2

R

56

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

Bicarbonaatbepaling in grondextracten en watermonsters.
Bicarbonaattitratie in persextracten.

door:

H.A.J.v.Rodijnen.

Naaldwijk, 1969.

223 5114

A
2
R
56

2516

Stamboek no.

Bicarbonaatbepaling in grondextracten en watermonsters.

3184.

Inleiding.

Sedert 1962 is op het laboratorium voor grondonderzoek een HCO_3^- (micro) bepaling in gebruik voor pers- en verzadigingsextracten van grond, zie verslag den Dekker 1963 (lit 1). Het HCO_3^- gehalte wordt bepaald door titratie met 0,01 n HCl of H_2SO_4 tot een pH van 5,30 wordt bereikt op een pH meter. Dit equivalentiepunt (e.p.) werd destijds bepaald d.m.v. titratiecurven. Getitreerd werden zuivere bicarbonaat oplossingen, waarvan de gehalten overeenstemden met de gehalten in pers- en verzadigingsextracten. Daarnaast werden ook van diverse extracten titratiecurven uitgezet. HCO_3^- gehalten in deze extracten bedroegen minder dan 2 mval per liter; er werd 2,0 ml extract in bewerking genomen. De te titreren hoeveelheid HCO_3^- bedroeg derhalve maximaal 0,004 mval. Toenemende HCO_3^- concentraties hadden een verlagende invloed op de pH van het e.p. De titratiefout bij pH 5,3 was echter voldoende klein. In hoeverre de pH verlaging van het e.p. van invloed was b.v. bij titratie van grotere hoeveelheden extract of bij titratie van oppervlakte watermonsters, met veel hogere HCO_3^- gehalten was destijds niet nagegaan.

Ten behoeve van het opstellen van ionenbalansen van oppervlakte watermonsters wordt de HCO_3^- bepaling op dezelfde manier uitgevoerd als in de verzadigingsextracten. Echter gehalten komen hierin voor tot ca. 8 mval/l. Er wordt 5.0 ml afgepipetteerd, hetgeen neerkomt op HCO_3^- gehalten van max. 0,04 mval in bewerking.

Doel.

Het onderzoek heeft tot doel om de diverse waarden van het e.p. bij sterk uiteenlopende HCO_3^- gehalten te leren kennen, hetgeen voor de HCO_3^- bepaling in oppervlakte watermonsters van belang is. Tevens wordt de invloed van het uitdrijven van aanwezig en te vormen CO_2 tijdens de titratie, nagegaan. Dit heeft nl. een gunstig effect op het verloop van de titratiecurve (lit 3).

BIBLIOTHEEK

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

Onderzoek.

a) verschillende waarden van het e.p.

In figuur 1 zijn titratiecurven opgenomen van 1, 3, 5 en 10 ml 0,002 n NaHCO_3 . Dit komt overeen met resp. 0,002, 0,006, 0,01 en 0,02 mval HCO_3^- in bewerking bij 2,0 ml afpipetteren (zie pers- en verzadigings-extracten). In figuur 2 zijn titratiecurven opgenomen van 1, 3, 5, en 10 ml 0,01 n NaHCO_3 . Dit komt overeen met resp. 0,01, 0,03, 0,05 en 0,1 mval HCO_3^- in bewerking bij 5,0 ml afpipetteren (zie oppervlakte-water). Getitreerd is met 0,0100 n H_2SO_4 . Het te titreren volume is op 50 ml gebracht met beluucht gedom.water. In tabel 1 staan diverse gegevens vermeld van de verkregen titratiecurven.

NaHCO_3 ml 0,002 n	mval HCO_3^- in bewerking	e.p. bepaald via titratiecurve (pH)	ml getitreerd-bl 0,0100 n H_2SO_4	bepaald mval $\text{HCO}_3^-/1$
1	0,002	5.39	0,175	1,75
3	0,006	5.20	0,567	1,89
5	0,010	5.09	0,944	1,89
10	0,020	5.01	1,904	1,90
ml 0,01 n			gen. 1,86	
1	0,01	5.19	0.95	9.50
3	0,03	4.90	2.83	9.43
5	0,05	4.81	4.80	9.60
10	0,10	4.65	9.73	9.73
				gen. 9.56

tabel 1. Verkregen equivalentiepunten d.m.v. titratiecurven van verschillende HCO_3^- concentraties.

De hoeveelheden HCO_3^- welke bepaald zouden worden bij titratie tot pH 5,30 is uit de curven te berekenen. In tabel 2 is een samenvatting gegeven.

NaHCO_3 ml 0,002 n	mval HCO_3^- in bewerking	in titratie tot pH 5.30	ml getitreerd-bl 0,0100 n H_2SO_4	bepaald mval $\text{HCO}_3^-/1$
1	0,002		0,183	1,83
3	0,006		0,552	1,84
5	0,010		0,915	1,83
10	0,020		1,835	1,83
ml 0,01 n			gen. 1,83	
1	0,01		0,93	9,30
3	0,03		2,72	9,07
5	0,05		4,56	9,12
10	0,10		9,13	9,13
				gen. 9,16

tabel 2. Gehalten van HCO_3^- oplossingen bij titratie tot pH 5.30.

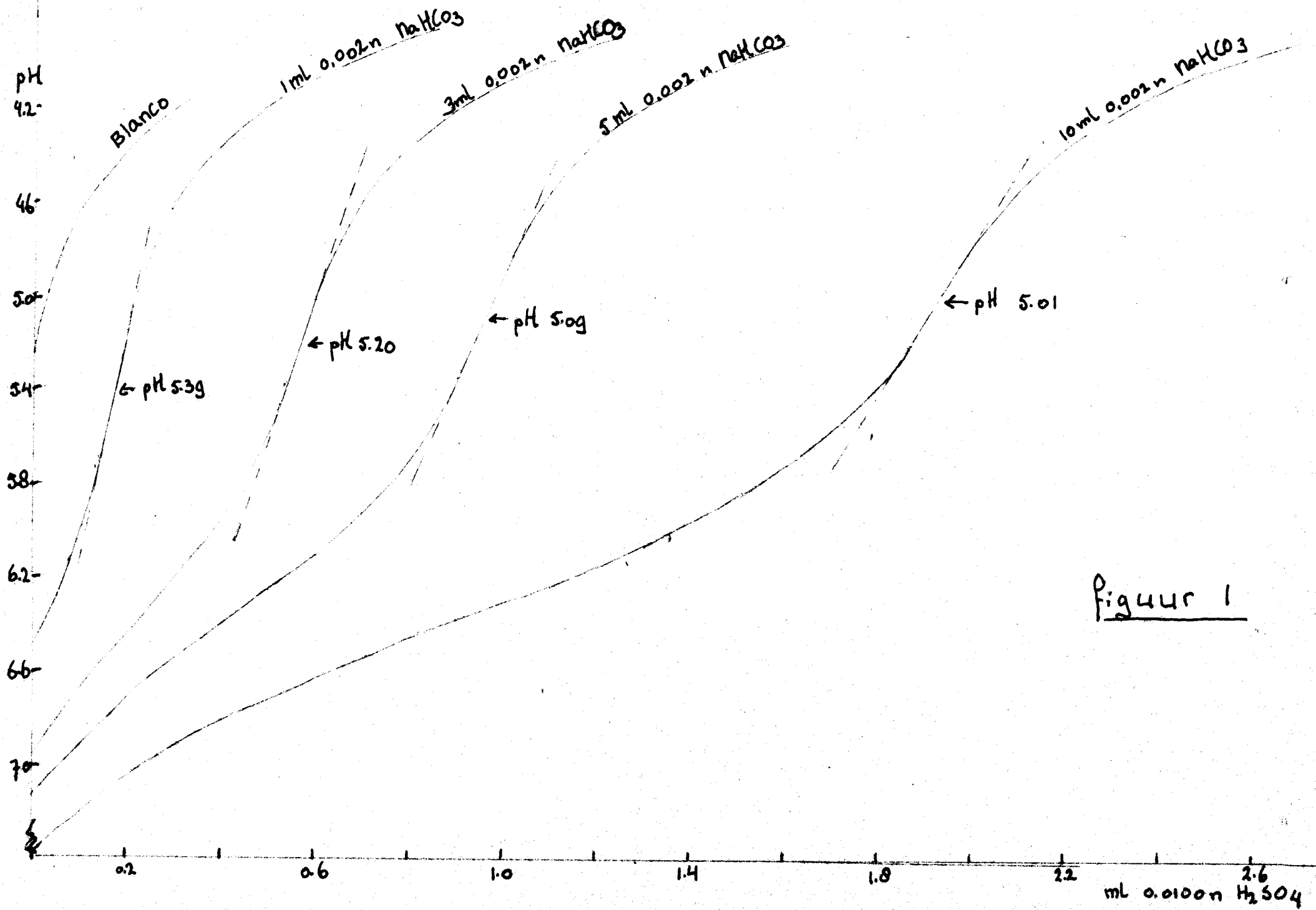


Figure 1

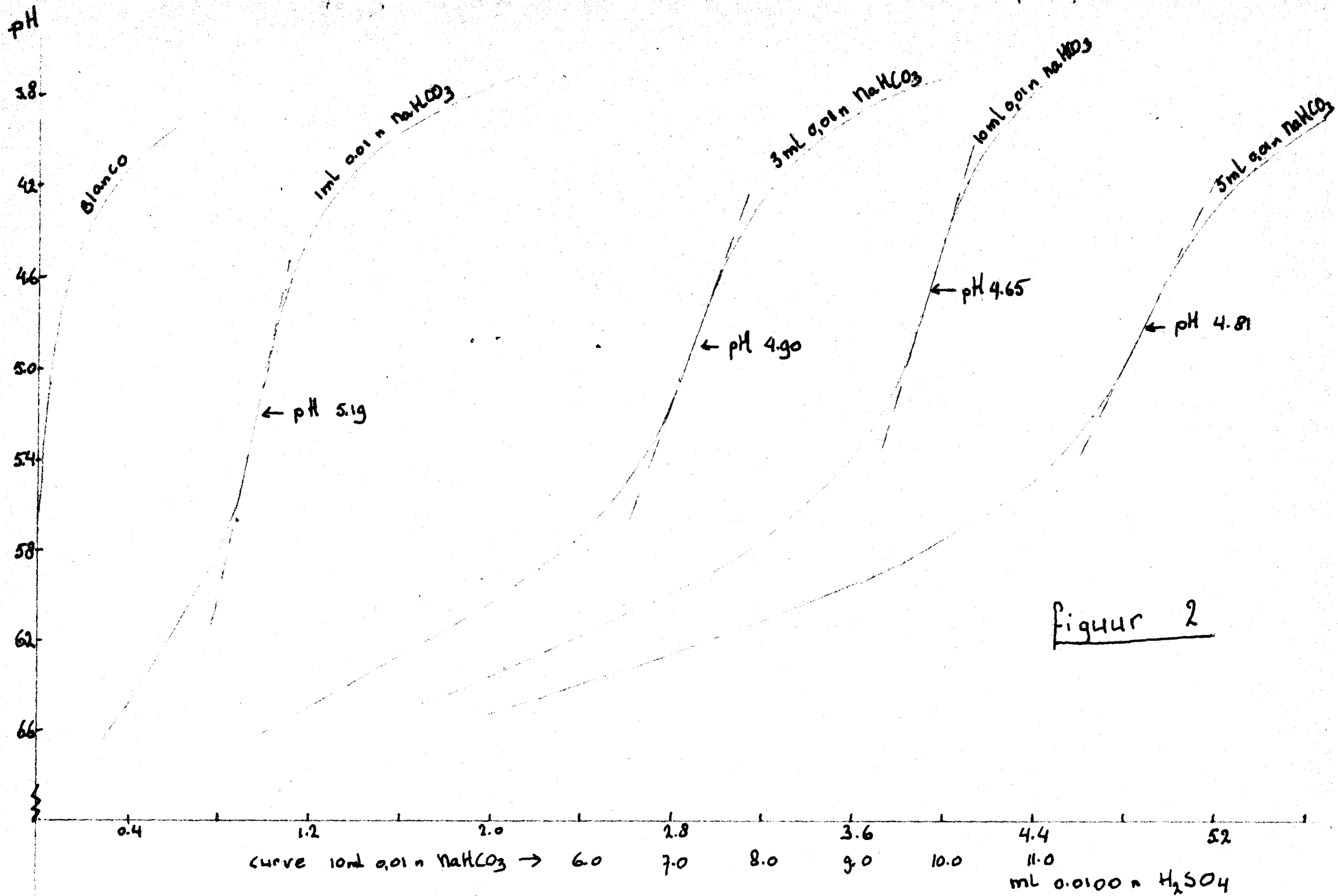


Figura 2

Conclusie:

Uit de gegevens in tabel 1 en 2 kan men de volgende conclusies trekken.

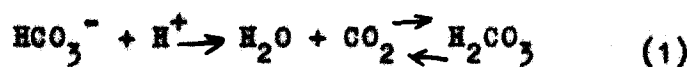
- 1) De gemiddelde waarde van de gehalten van 0,002 n oplossingen, verkregen door titratie tot het werkelijke e.p. stemt goed overeen met de gehalten verkregen door titratie tot pH 5.30.

Dit is te verklaren doordat het punt pH 5.30 bij alle titratiecurven op het rechte steile deel van de curve valt. De titratiefout is dan niet groot, omdat tevens de blanco's tot dit punt getitreerd worden. Het een en ander is in overeenstemming met de resultaten vermeld in lit 1.

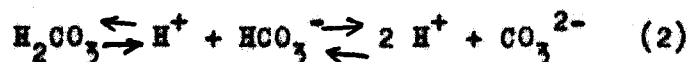
- 2) De gemiddelde waarden van de gehalten van 0,01 n oplossingen stemmen minder goed met elkaar overeen. Hier valt het punt pH 5.30 niet op het rechte steile gedeelte van de curve, uitgezonderd bij de curve van 1 ml 0,01 n NaHCO_3 . De titratiefout neemt toe en de resultaten zijn systematisch te laag.

B) Invloed van CO_2 .

Dat het e.p. afhankelijk is van de hoeveelheid HCO_3^- die in bewerking genomen wordt, laat zich als volgt verklaren. Bij titratie van HCO_3^- met H_2SO_4 ontstaat er een oplossing van CO_2 in water, waarbij het onbestendige H_2CO_3 gevormd wordt.



Het H_2CO_3 is gedeeltelijk gedissocieert volgens;



De gevormde H^+ ionen in de tweede vergelijking beïnvloeden de pH waarde van het e.p. nl.: hoe groter de HCO_3^- concentratie die in bewerking genomen wordt, hoe groter de CO_2 vorming. De evenwichten verschuiven naar rechts, waardoor meer H^+ ionen gevormd worden (2). De pH wordt hierdoor lager. Uit het een en ander blijkt tevens dat beluchting met CO_2 bevattende lucht van het toegevoegde gedom.water (toevoeging van gedom.water om een geschikt titreervolume te verkrijgen) alleen maar van invloed is aan het begin van de titratie. Zonder beluchting is de pH in het begin aan verandering onderhevig door het inroeren van CO_2 in de oplossing.

Indien het aanwezig en gevormd CO_2 uit de oplossing verdreven wordt kan het evenwicht volgens de tweede vergelijking zich niet instellen. Het e.p. zal dan ook steeds bij dezelfde pH moeten liggen. Het CO_2 kan men verdrijven door tijdens de titratie CO_2 vrije lucht of stikstof in te leiden.

In figuur 3 en 4 zijn titratiecurven opgenomen van titraties, onder zuurstof inleiding, van de eerder genoemde oplossingen. Zuivere zuurstof was nl. direkt voor hande, hetgeen daarom als "CO₂ verdrijver" gebruikt werd. Voor titraties in extracten verdient het echter geen aanbeveling zuurstof te gebruiken. Het is agressiever dan lucht, waardoor ongewenste oxydatie reacties kunnen optreden. In tabel 3 zijn de verkregen resultaten samen gevat.

NaHCO ₃ ml 0,002 n	mval HCO ₃ ⁻ in bewerking	e.p. titratie- curve (pH)	ml getitreerd-bl 0,0100 n H ₂ SO ₄	bepaald mval HCO ₃ ⁻ /l
1	0,002	6,37	0,178	1,78
3	0,006	6,30	0,566	1,89
5	0,010	6,27	0,955	1,91
10	0,020	6,15	1,940	1,94
ml 0,01 n				gem. 1,88
3	0,03	6,02	2,95	9,83
5	0,05	6,03	4,93	9,86
10	0,10	5,94	9,87	9,87
				gem. 9,85

tabel 3. Gehalten van HCO₃⁻ oplossingen bij verdrijving van CO₂ tijdens de titratie.

Uit de titratiecurven blijkt allereerst het zeer steile verloop. Gemiddeld ligt het e.p. bij pH 6.15. Voor het verschil tussen pH 7,0 en 5,5 is slechts gemiddeld ± 0,04 ml 0,01 n H₂SO₄ verbruikt, wat een grotere analyse nauwkeurigheid betekent. Het verschil tussen de gevonden e.p.'s is dan ook te verwaarlozen. Het een en ander is in overeenstemming met Kolthoff en Sandell, waar bij titratie in CO₂ milieu methyleranje als indicator gebruikt wordt (pH 3,1 - 4,4; zie tabel 1), terwijl bij de titratie in CO₂ vrij milieu (d.n.v. uitkoken) methylrood (pH 4,2 - 6,2) gebruikt wordt.

Ten opzichte van de bepalingen in CO₂ milieu (tabel 1), blijkt het gemiddelde gehalte bepaald in 0,002 n oplossingen goed overeen te stemmen. De overeenstemming van 0,01 n oplossingen is iets minder.

Samenvatting van het onderzoek.

Titratie tot pH 5,0 bij de bicarbonaat bepaling in oppervlakte watermonsters geeft een betere benadering van het werkelijke e.p. dan bij titratie tot pH 5,3. Gemiddeld bedraagt het bicarbonaat gehalte van deze monsters ± 4 mval.

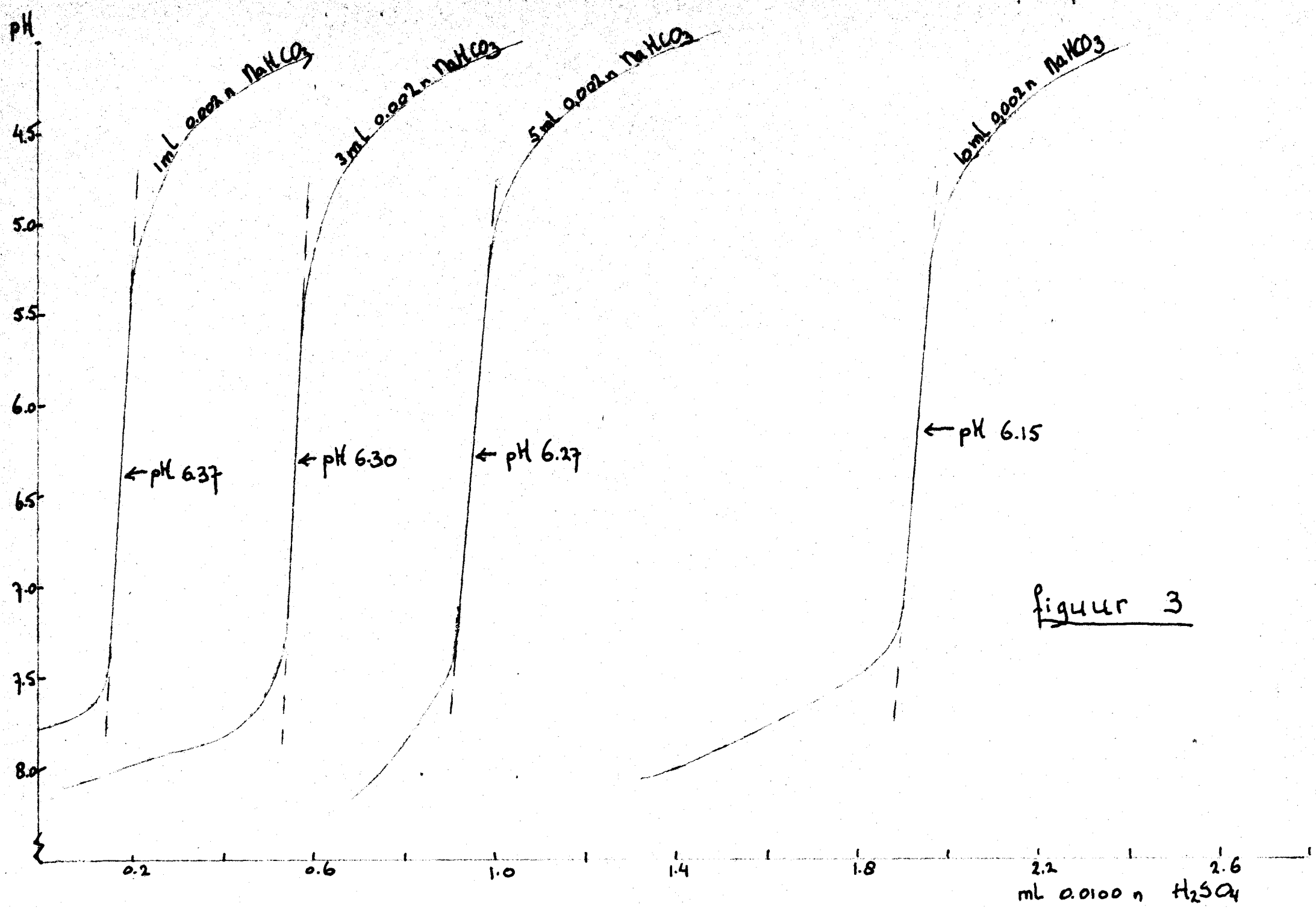


figure 3

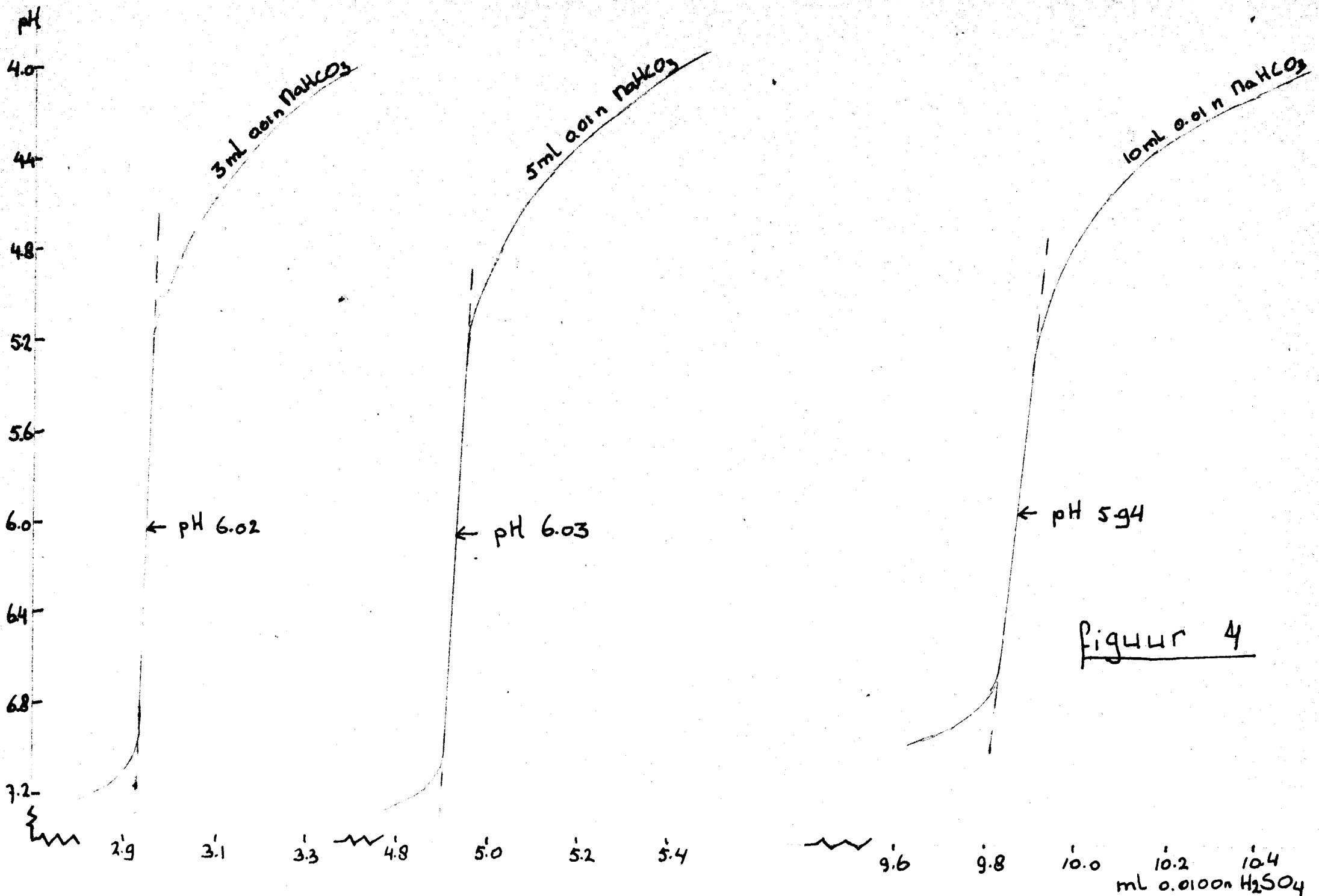


Figure 4

Titratie tot pH 5,3 bij de bicarbonaatbepaling in pers- en verzadigings-extracten blijkt een redelijke benadering te zijn van het werkelijke e.p. Dit in overeenstemming met het vorige onderzoek en de bepalingsmethodiek. HCO_3^- titraties, waarbij CO_2 wordt verdreven ^{2,4n} t.o.v. de normale titraties nauwkeuriger. Bij de normale titraties zijn de e.p.'s nl. afhankelijk van de hoeveelheid CO_2 , aanwezig voor en vrijkomend tijdens de titratie, waardoor steeds tot een gemiddeld e.p. getitreerd moet worden. Indien CO_2 verdreven wordt vertonen curven van deze titraties een zeer steil verloop van 1,5 à 2 pH eenheden, in tegenstelling tot de titraties in CO_2 milieu waar de curven vlakker lopen, met een steil verloop van 0,6 à 0,8 pH eenheid. Hierdoor heeft een afwijking van het werkelijke e.p. slechts een zeer kleine titratiefout tot gevolg indien tot titratie met een gemiddeld e.p. wordt overgegaan. Een nadeel van de titraties waarbij in de oplossing CO_2 wordt verdreven is de langere duur van de titratie. Totdat het e.p. bereikt wordt zal er nl. steeds opnieuw CO_2 vorming optreden. In hoeverre de langere tijdsduur een belemmering is, is niet nagegaan.

Literatuur:

- 1) den Dekker, P.A. Bicarbonaatbepaling 1963.
- 2) Kolthoff, I.M. en E.B. Sandell. Textboek of quantitative inorganic analysis. blz. 444.
- 3) S.A.L. Leerstof voor scheikundig lab.ass. Deel 6 en 7.

Bicarbonatitratie in persextracten

Destijds zijn in enkele pers- en versadigingsextracten (bereiding uit veldvochtige grond) curven opgenomen van HCO_3^- titraties. Men kwam tot de conclusie dat de curven van deze persextracten twee buigpunten vertoonden. De curven van de versadigingsextracten vertoonden één buigpunt, hetgeen een normaal curveverloop betekent. Deze persextracten werden gefiltreerd over 8 en 8 filterpapier no 589/3.

Het volgende onderzoek had tot doel na te gaan of in persextracten nogmaals een tweede buigpunt verkregen kon worden.

Onderzoek.

Z 9 en ZK 10, (luchtdroog en gemalen), de monsters waarin destijds twee buigpunten gevonden zijn, werden opnieuw in veldvochtige toestand gebracht. Na enige dagen werden de monsters geperst, waarna een gedeelte gefiltreerd werd over 8 en 8 filterpapier en een gedeelte werd ge centrifugeerd. In de gefiltreerde en ge centrifugeerde extracten werden curven opgenomen van de HCO_3^- titraties.

Resultaten.

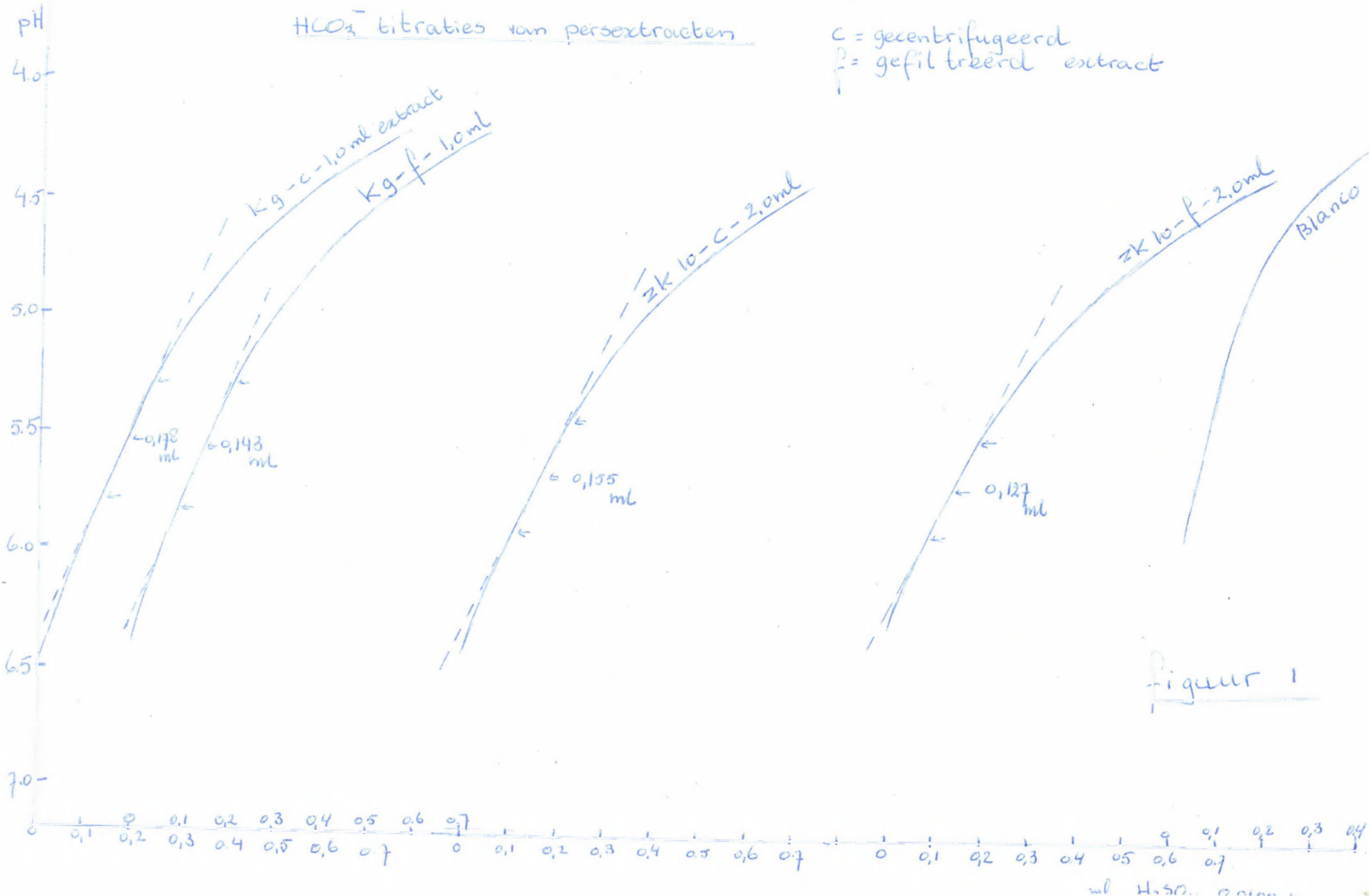
Door de zeer lage HCO_3^- gehalten in de persextracten werden van de titraties geen normale curven verkregen (fig 1). Het buigpunt van het equivalentiepunt kon nauwelijks bepaald worden, een tweede buigpunt werd in het geheel niet geconstateerd. De HCO_3^- gehalten van de gefiltreerde extracten liggen lager dan de ge centrifugeerde, hetgeen te wijten is aan de sure invloed van het filterpapier.

Grondlab 1969

H.A.J. v. Redijnen.

HCO₃⁻ titraties van persextracten

C = gecentrifugeerd
 f = gefiltreerd extract



figuur 1