

cy

Bibliotheek  
Proefstation  
Naaldwijk

$\frac{A}{2}$

D

28

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

Efficient gebruik van de colorimeter, laboratorium voor grondonderzoek.

door:

P.A.den Dekker,

P.A.v.Dijk.

Naaldwijk, 1960.

2235195

A  
2  
D  
28

## Inhoud

1. Beschrijving van de apparatuur.
2. Toepassingen van de colorimeter bij grond- en gewasonderzoek.
3. De colorimeter technisch meer geschikt maken voor routine onderzoek.
  - 3.1. Het gebruik van een aftapcuvet.
  - 3.2. Het toepassen van interferentiefilters.
  - 3.3. Het gebruik van een accu als een constante spanningsbron.
  - 3.4. Het toepassen van een schakelpaneeltje.
  - 3.5. Doelmatig opstellen van de colorimeter.
4. Een colorimeter researchwerk.
  - 4.1. Het toepassen van interferentiefilters.
  - 4.2. Het legen van cuvetten.
  - 4.3. Bepalingen sinds 1962 met deze colorimeter verricht.

## 1. Beschrijving van de apparatuur.

De apparatuur, geleverd door de firma Kipp te Delft, bestaat uit twee delen n.l. een colorimeter en een galvanometer. *zie fig. 5*  
De colorimeter, volgens Engel, bevat a) een 4.5.V. 0.75 A. projectielamp en een lenzensysteem. De lamp wordt via een spanningsstabilisator door het lichtnet gevoed. De lichtsterkte van de lamp is in te stellen met twee in serie geschakelde regelbare weerstanden, "grof" en "fijn".

b) een 12-tal gelatinekleurstof filters variërende van 420 - 785 nm om monochromatisch licht te verkrijgen.

c) houders waarin twee cuvetten of twee reageerbuizen geplaatst kunnen worden welke te verschuiven zijn in de lichtbaan. De houders zijn af te sluiten van het daglicht.

d) een fotoelement van het keerlaagtype, direct gekoppeld aan de galvanometer. Het element heeft een sperweerstand van ca. 100 K  $\Omega$ . Een zwakke belichting werd gekozen i.v.m. de karakteristiek van het fotoelement.

e) een schermpje waarmee het fotoelement bij verwisselen van monsters afgesloten wordt, en <sup>dat</sup> met een handel is te bedienen.

f) een warmte filter ter bescherming van het fotoelement tegen infrarode straling.

De galvanometer, type A 75. De galvanometer bezit een schaal met dubbele verdeling n.l. in percentage/transmissie en in extinctiewaarden. De nulstand wordt grof ingesteld met een knop, die de torsie van het metersysteem beïnvloed. Voor de fijninstelling kan de schaal ca. 10 mm in het montuur verschoven worden.

Enkele technische gegevens: inwendige weerstand is 450 Ohm.

Vijf gevoeligheidstrappen instelbaar met een serie-parallel weerstandsnetwerk. De normale stand voor colorimetrie, is de gevoeligste stand nr. 5, waarbij 81 K. Ohm parallel staat over de galvanometerspoel. Stroomgevoeligheid bij stand 5 is  $3 \cdot 10^{-10}$  A. per mm schaaakdeel. (Bij volle uitslag van 200 mm 0.06  $\mu$ A.)

In stand 0 is de galvanometer kort gesloten.

Het magnetisch veld is te regelen met een magnetische shunt zodat de meter aan de uitwendige belasting is aan te passen.

## 2. Toepassingen van de colorimeter bij gronden gewasonderzoek.

Doel van colorimetrie is het vergelijken van de kleur van een gekleurde vloeistof van onbekende concentratie met de kleuren van een reeks standaarden met bekende concentraties.

Tot juni 1952 werden op dit laboratorium kleurintensiteiten voor colorimetrische bepalingen visueel geschat. Hierbij werden goede resultaten verkregen mits door ervaren laboranten uitgevoerd, Het aantal monsters moest echter beperkt zijn i.v.m. vermoeidheidsverschijnselen van de ogen.

Na juni 1952 werd de apparatuur van de firma Kipp te Delft geleidelijk voor de diverse colorimetrische bepalingen in grondmonsters in gebruik genomen, te weten:

- a) de fosfaat bepaling als molydeemblauw, met filter 610 nm
- b) de magnesium bepaling als een magnesiumhydroxyde-titaangeel-complex, met filter 530 nm
- c) de mangaan bepaling als een permanganaat, met filter 530 nm
- d) de ijzer bepaling als een ferro-0-phenantroline-complex met filter 530 nm
- e) de aluminium bepaling als een aluminium-aluminiumon-complex, met filter 530 nm

De apparatuur werd daarna ook voor colorimetrische bepalingen in gewas monster gebruikt, te weten:

- a) de fosfaat bepaling als boven.
- b) de magnesium bepaling als boven
- c) de mangaan bepaling als boven.
- d) de borium bepaling als een borium-karmijn-complex, met filter 590 nm.

Door sterke toename van het aantal metingen, mede wegens het invoeren van het z.g. duplo onderzoek werd in het najaar van 1954 een tweede apparatuur in gebruik genomen.

In april 1958 werd een reserve toestel aangeschaft.

fig. 1  
aftapcuvet  
zonder  
kraag.

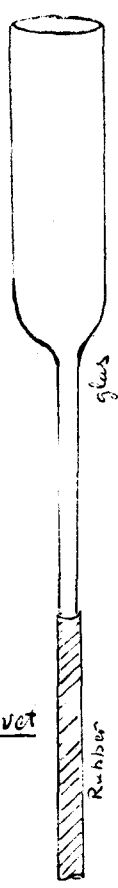
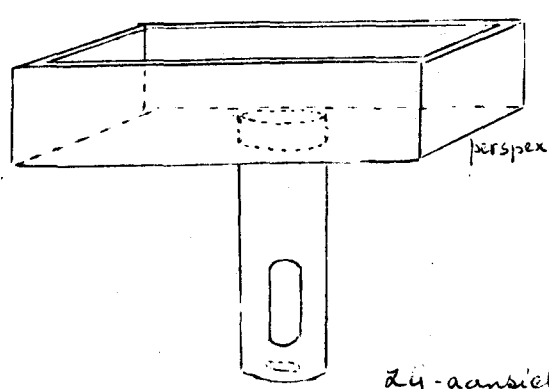
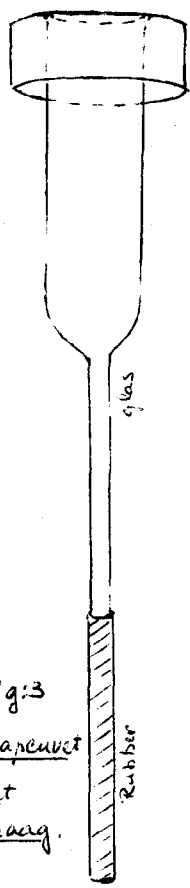


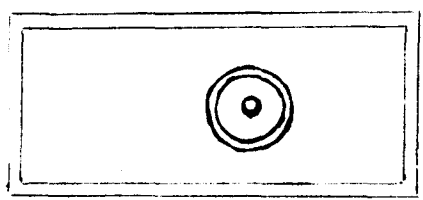
fig. 3  
aftapcuvet  
met  
kraag.



Zij-aansicht.

Aftapcuvet houder fig. 2

boven-aansicht.



3. De colorimeter technisch geschikt maken voor routine onderzoek.

Wanneer apparatuur voor routine onderzoek dagelijks zeer intensief in gebruik is, doen zich problemen voor die bij gebruik van hetzelfde toestel voor research doeleinden niet opgemerkt worden. Wij denken aan de bediening door minder geschoold personeel, handelingen die snel vermoeidheidsverschijnselen in de hand werken, stabiliteit van de apparatuur, het voorkomen en snel opheffen van storingen.

Vanaf 1954 zijn wij bezig de colorimeter aan te passen aan het specifieke routine grondonderzoek, waarbij de hieronder beschreven maatregelen werden genomen.

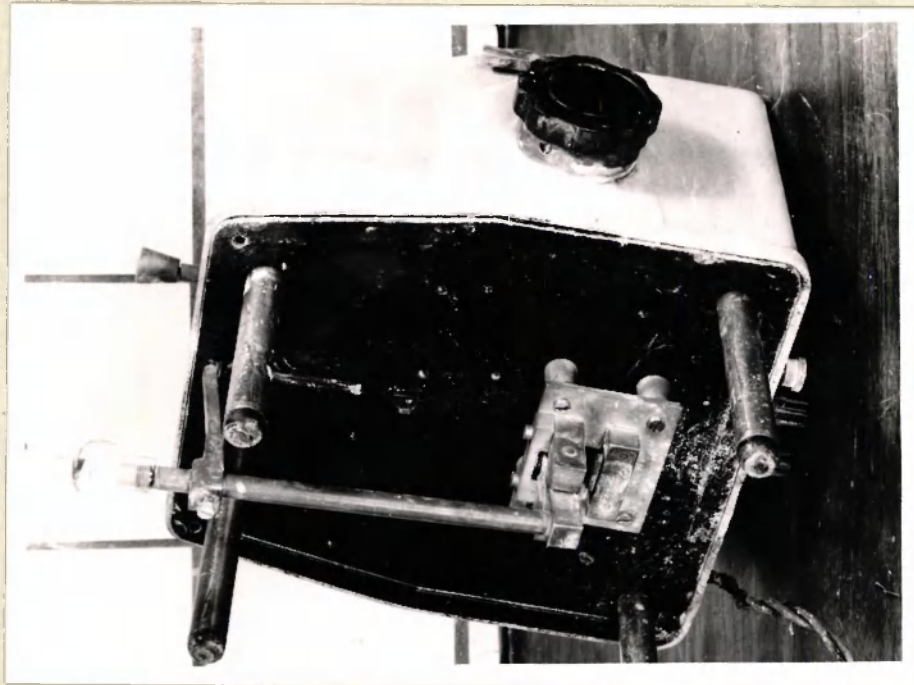
(Vereenvoudigingen in de bepalingsmethodieken staan in verslag Gr 2. beschreven.)

3.1. Het gebruik van een aftapcuvet.

De colorimeter is zowel geschikt voor het doen van enkele research metingen als metingen ten behoeve van routine onderzoek. In het eerste geval heeft men de beschikking over planparallel cuvetten, in het tweede geval worden de bepalingen verricht in ~~KX~~ reageerbuizen, en deze buizen zijn direct daartoe in een speciale houder in de colorimeter te plaatsen.

De reageerbuizen krijgen de functie van cuvetten en moeten derhalve "geijkt", d.w.z. optisch aan elkaar gelijk zijn. (Voor het "ijken" zie verslag Gr2.) Moeten vele metingen met een hoog tempo verricht worden dan is de werkmethode met reageerbuizen onvoldoende efficient gebleken, omdat a) de buizen ook aan de buitenkant uiterst schoon moeten zijn. b) reageerbuizen breekbaar zijn. (Stukstoten van de buizen in de metalen houder en daardoor <sup>stagnaties</sup> ~~stagnaties~~ ~~kwamen~~ vaak voor.) c) De buizen met de ijkstreep nauwkeurig in een speciale stand in de houder gezet moeten worden.

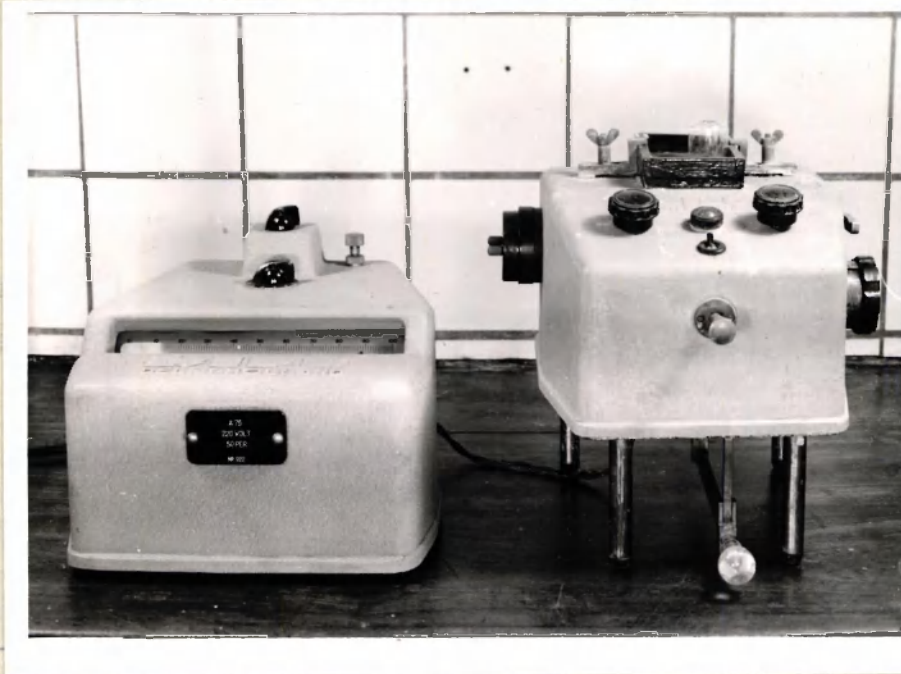
Om die redenen is in 1954 een z.g. aftapcuvet, zie fig. ~~11~~, in gebruik genomen, aanvankelijk nog geplaatst in de metalen reageerbuishouder doch later in een kunststofhouder, zie fig. ~~12~~,. De vorm van de cuvet is in 1956 gewijzigd, zie fig. ~~13~~, om storingen veroorzaakt door aan de buitenkant van de cuvet langslekkend vocht te voorkomen.



de colorimeter  
kanneer apparat  
in gebruik is,  
zelfde toestel  
Wij denken aan d  
deijnen die an  
stabiliteit van  
van storingen.  
Vanaf 1954 zijn  
fig:4  
cirkel rood

maatregelen werden genomen.

(Vereenvoudiging van de meetmethode en de verspreiding van de meetresultaten)



Gr. 2. Beschreva  
2.1. Het gebruik van  
de colorimeter  
voor metingen  
in het eerste  
conventen, in de  
reageerbuis,  
houder in de co  
De reageerbuis  
heive "geprij",  
"diken" als vers  
fig:5  
verricht wor  
doende efficien

kant nistert schonen worden afg. (b) reageerbuisen breekbare afg.  
(Stuktesten van de buizen in de metalen houder en daarvoor kwa-  
men stangtesten vaak voor.) (c) De buizen met de (k)strop  
nauwkeurig in een speciale stand in de houder gewet moeten  
worden.

Om die redenen is in 1954 een z.g. afstapcuvet, zie fig. 2.1.  
in gebruik genomen, aanvankelijk nog geplaatst in de metalen  
reageerbuis houder doch later in een kunststofhouder, zie fig.  
2.2. De vorm van de cuvet is in 1956 gewijzigd, zie fig. 2.3.  
om storingen veroorzaakt door aan de buitenkant van de cuvet  
langzaam te voorkomen.

Voor een goede drainage is de glazen~~steel~~ van de aftapcuvet "vloeiend" aangezet. ~~en is~~

~~Voor een goede drainage is deze glazen steel zo lang mogelijk gekozen, en tevens wordt elke werkdag de cuvet ontvet. Goede drainage en zo weinig mogelijk achterblijvend vloeistof aan de cuvet wand is hier nodig~~ <sup>omdat</sup> ~~bij deze semi-microbepalingen geen voorspoelen kan worden toegepast, wegens de geringe hoeveelheid beschikbare vloeistof.~~

Onder aan de steel wordt een stukje rubberslang aangebracht, dat een onderdeel vormt van een slangenkraan constructie, zie fig. 4. en 5.

Wegens deze constructie moesten onder de colorimeter vier punten van  $\pm 19$  cm worden aangebracht.

### 3.2. Het toepassen van interferentiefilters.

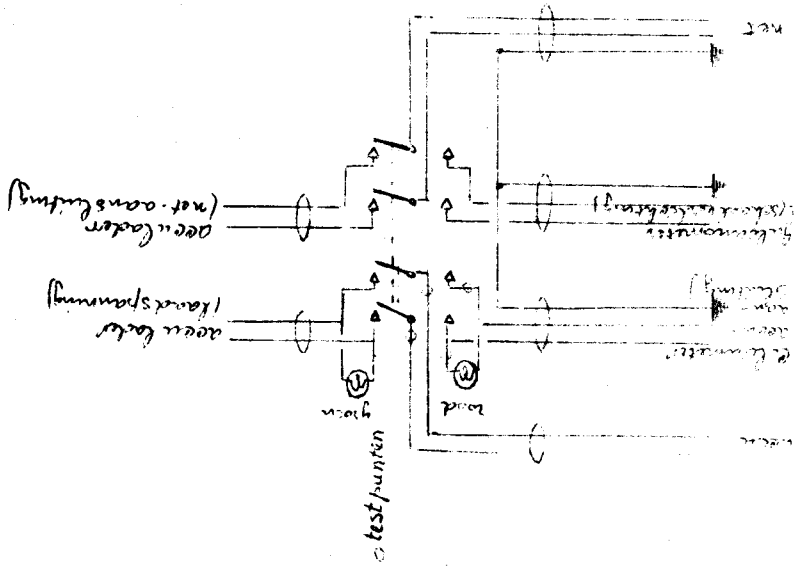
De ingebouwde 12 filters van de colorimeter, voor het verkrijgen van monochromatisch licht, zijn van het gekleurde gelatine type. Het is ons gebleken dat dergelijke filters soms zeer vlug minder doorlatend~~en~~ zelfs geheel of gedeeltelijk troebel worden. Mogelijke oorzaak is een ongunstige laboratorium atmosfeer. Vooral bij routine werk zijn dergelijke storingen hinderlijk, omdat die filters niet in voorraad genomen kunnen worden en lastig te verwisselen zijn.

Sinds juni 1960 zijn de meer resistente, doch duurdere interferentiefilters in gebruik genomen voor de drie op dit laboratorium gebruikte golflengten n.l. 530, 610, 590 nm.

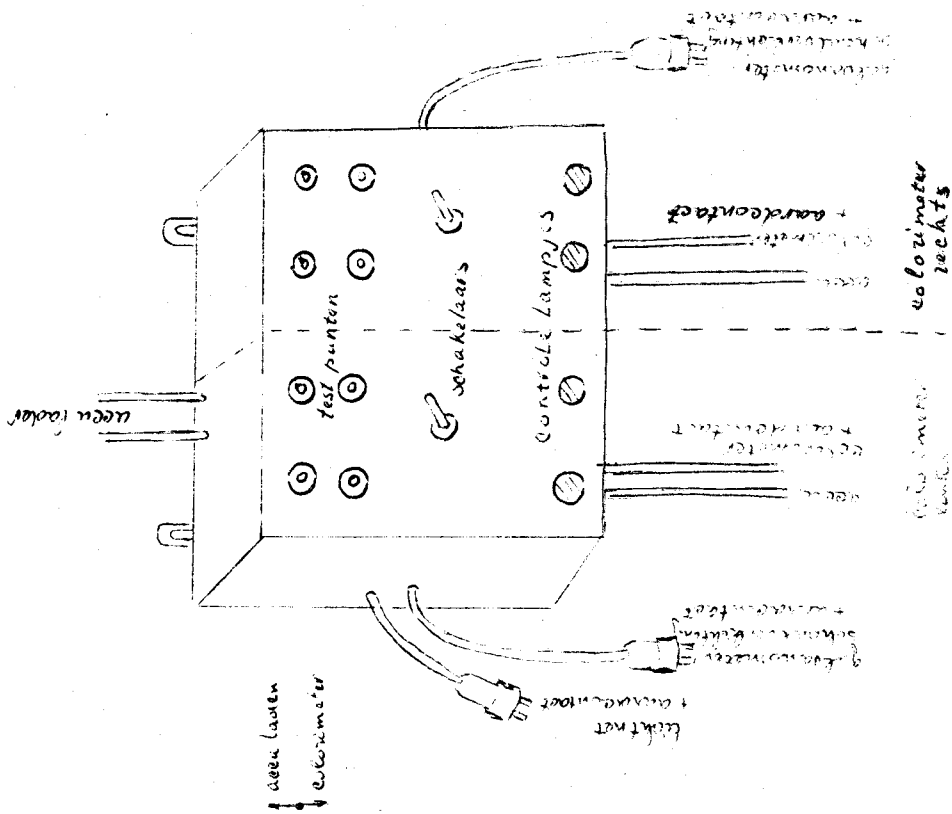
Twee controle gelatine filters, rood en groen, waarmee de filters van de colorimeter periodiek getoetst worden, zijn vervangen door onveranderlijke glasfilters. (Deze glasfilters zijn niet precies voor elke gewenste golflengte te fabriceren in tegenstelling tot gelatine-en interferentiefilters.)

### 3.3. Het toepassen van een accu als constante spanningsbron.

De lichtbron van de colorimeter, wordt gevoed door het lichtnet via een ingebouwde spanningsstabilisator. Voor juiste metingen dient de 6 volt voedingsspanning en daarmee de lichtsterkte van de lamp zeer constant<sup>te</sup> zijn.



6  
Schematische schakelprinsip



7  
Voor aanzicht schakel  
prinsip

De stabilisator is van het magnetische type, dat juist frequentie schommelingen versterkt, waarmee overbelaste lichtnetten behept schijnen te zijn. Vooral in de winter namiddagen, dus in ons drukke seizoen, constateerden wij onvoldoende stabilisatie. Om deze redenen werd in dec. 1956 als constante spanningsbron een 6V, 1,20 Ah. accu in gebruik genomen en in een kist tezamen met een Philips gelijkrichter type 1347 ingebouwd. Contactpluggen met zoeknok werden aangebracht tussen de verbindingen van ~~XXX~~ accu naar twee colorimeters en van de accu naar de acculader. Verkeerd aansluiten van de gelijkspanning wordt zodoende voorkomen.

#### 3.4. Het toepassen van een schakelpaneeltje.

Het is gebleken dat een bron van storingen gelegen is in z.g. overgangsweerstanden veroorzaakt door onvoldoende contacten, zowel in het voedingscircuit van de lichtbron als in het circuit van het fotoelement met de galvanometer. Om de eerst genoemde en de meest voorkomende storingen te elimineren is een schakelpaneeltje door ons ontworpen, en begin augustus 1960 in bedrijf gesteld, zie fig. <sup>6 en 7</sup> ~~III~~. Ook is voor elke colorimeter nu een 6 volt accu in gebruik genomen in plaats van een gemeenschappelijke accu.

De functies van het schakelpaneeltje:

- a) de verbindingen van de colorimeter met accu wordt slechts één maal n.l. door een dubbelpolige tuimelschakelaar met zilveren-contacten onderbroken. De leidingen zijn voorts direct aan de accupolen vast gesoldeerd. Tevoren waren in die leidingen een reeks klem-schroef-en plugverbindingen opgenomen.
- b) Vier kontaktpunten van de tuimelschakelaar, voor het doel ~~XXXX~~ onder 3.4.a genoemd, zijn verbonden met vier stekkerbussen op het paneeltje hetgeen het mogelijk maakt bij falen van de schakelaar, deze te overbruggen.
- c) De tweevoudige dubbelpolige tuimelschakelaar met 12 aansluitpunten wordt tevens voor in-en uitschakelen van de voeding van de galvanometer projectielamp benut.
- d) Tenslotte kan met de schakelaar de acculader op het lichtnet en de laadstroom op de accu worden aangesloten.
- e) Op het paneeltje wordt een ingeschakelde acculader door een groen lampje en een ingeschakelde colorimeter door een rood lampje aangegeven.

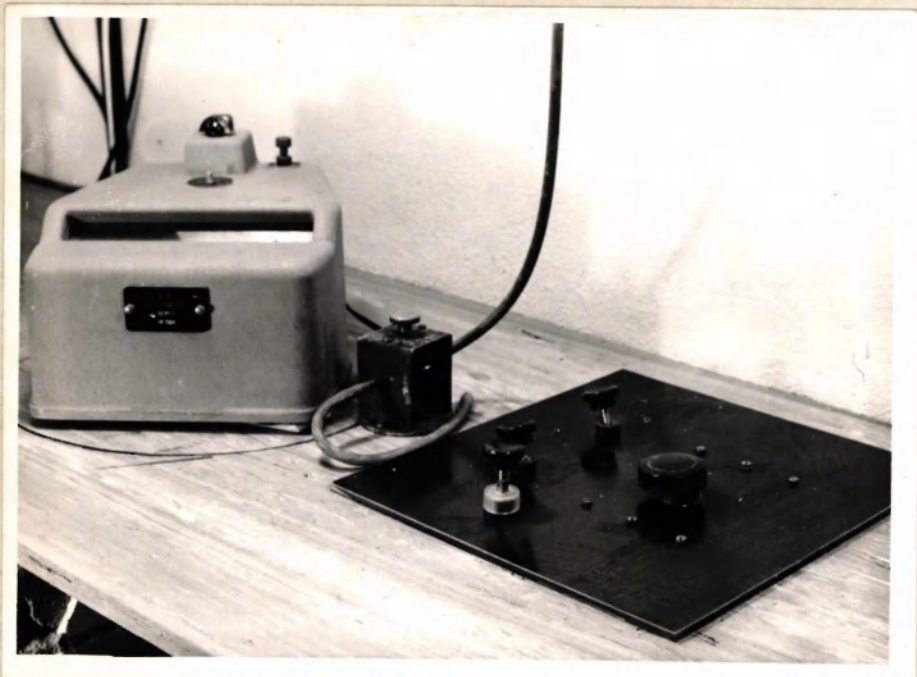


fig. 8

De functie van het schakelpaneel is:

- a) de veranderingen van de colorimeter met een wordt scheidt een maal a.l. door een dubbelzijdige schakelaar met vijf veren-contacten onderzeken. De leidingen zijn voorts direct aan de accupool vast geschakeld. Tevoren waren in die leidingen een reeks klein-schakel- en plaatsveranderingen opgenomen.
- b) Vier contactpunten van de schakelaar, voor het doel van het contactpunt van de schakelaar, zijn verbonden met vier stekkerbussen op het paneel. Het is mogelijk om te zien van de schakelaar, ook te overtuigen.
- c) de tweevoudige dubbelzijdige schakelaar met 18 aansluitpunten wordt tevens voor in- en uitschakelen van de voeding van de galvanometer projectieslamp benut.
- d) Tenbelate kan met de schakelaar de accupool op het licht-net en de laddatroom op de accu worden aangesloten.
- e) Op het paneel wordt een ingeschakelde accupool door een groot lampje en een ingeschakelde colorimeter door een rood lampje aangegeven.

f) De aar<sup>d</sup>verbindingen voor colorimeter en galvanometers zijn uit de randaarde van het stopcontact ontleend en worden via het paneeltje gelijk met de bedrading naar de apparaten geleid.

### 3.5. Doelmatig opstellen van de colorimeter.

In verband met het toepassen van een aftapcuvet werd de colorimeter  $\pm 19$  cm verhoogd (3.1) waardoor de mond van cuvet op een ongemakkelijke werkhoogte werd gebracht. Dit werkt morsen (dus aantasting van de apparatuur,) en vermoeidheid in de hand. De cuvethouder, een zwart geverfd Perpex bakje (3.1) blijkt onvoldoende daglicht-afsluitend op de colorimeter te passen, terwijl de verf snel door aantasting afschilferd en derhalve eveneens licht doorlaat. Om deze redenen werd er door ons een speciale colorimeter-tafel ontworpen, en uitgevoerd door onze technische dienst. *fig. 8*

Het tafelblad is van meubelplaat, bekleed met Gerflex. In het blad is een ruime ronde uitsparing gemaakt voor een trilvrije stenen kolom, los van het tafelblad ~~waarop~~ waarop de galvanometer staat. Voorts een vierkant gat ~~waarin~~ <sup>de</sup> colorimeter hangend aan een Vertinax plaat verzonken is ingelaten. Alleen de mond van de aftapcuvet en de bedieningsknoppen steken boven tafelbladhoogte uit.

De bedieningsknoppen "grof en fijn" (1.a) zijn voorzien van verlengassen, de handel voor het belichtings schermpje (1.e) wordt met een drukknopje bediend.

Een voetpedaal is op eenvoudige wijze met de slangenkraan (3.1) van de aftapcuvet verbonden.

De drainage van de cuvet kan nu rechtstreeks in een fles gebeuren.

Deze opstelling heft de van te voren beschreven moeilijkheden op. Het geeft bovendien meer overzicht bij de bediening en meer ruimte voor het maken van de notities.

De tafel is dec. 1960 in gebruik genomen.

#### 4. Een colorimeter voor researchwerk.

Eén van onze colorimeters - het reserve toestel (2.) - werd in de oorspronkelijke staat opgesteld. Dit in verband met kwalitatieve en kwantitatieve eisen die v.a. eind 1961 aan ons researchwerk gesteld werden o.a. onderzoek naar ionenbalansen in grondextrac-ten. De aftapcuvet (3.1.) werd vervangen door de verschuifbare cuvettenhouder waarin twee plan parallelle glazen cuvetten naar keuze van 1, 2 en 4 cm lengte te plaatsen zijn. In plaats van een accu (3.3) gebruiken we weer de ingebouwde netvoeding. Netspannings-schommelingen zullen de metingen niet kunnen storen omdat voor elke meting de blanco nulwaarde wordt vastgesteld en afwijkingen worden gecorrigeerd.

Voor een nadere omschrijving van de apparatuur zie instructie-boekje, Dr. Chr. Engel 1951.

- 4.1. De ingebouwde 12 gelatine filters werden vervangen door interfe-rentie filters, waarvan de gegevens in onderstaande tabel staan.

| Jena <sup>er</sup> glaswerk, Schott en Gen. type: PIL |                       |                        |         |          |
|-------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|---------|----------|
| nr. van<br>Kipp                                       | nr. van de<br>fabriek | $\lambda$ max<br>in nm | T max % | HW in nm |
| 43                                                    | 289019                | 430                    | 32      | 9        |
| 45                                                    | 116929                | 450                    | 46      | 10       |
| 47                                                    | 253332                | 470                    | 43      | 10       |
| 50                                                    | 218543/4              | 502                    | 43      | 11       |
| 53                                                    | 297907                | 530                    | 41      | 14       |
| 55                                                    | 222260                | 550                    | 52      | 13       |
| 57                                                    | 252078                | 570                    | 45      | 13       |
| 59                                                    | 266952                | 590                    | 43      | 10       |
| 61                                                    | 338517                | 611                    | 37      | 12       |
| 66                                                    | 226663                | 662                    | 31      | 12       |
| 72                                                    | 155942                | 720                    | 35      | 15       |
| 75                                                    | 190093                | 753                    | 40      | 12       |

##### Opmerkingen:

$\lambda$  max Is de golflengte waarbij de filter-doorlating maximaal is.

T max Is de filter-doorlating voor monochromatisch licht met een golflengte gelijk aan  $\lambda$  max.

HW Is halfwaarde breedte d.w.z. het traject van golflengten waarbij een lichtdoorlating - T max - van 50% en meer wordt verkregen.



note: De HW-waarden van de interferentie filters zijn niet te vergelijken met het doorgelaten spectraalgebied van gelatine filters in tabel 1 van het bovengenoemde instructieboekje. Ongeveer 75% van deze waarden komen met de HW overeen bv. voor gelatine filters 430 nm is het spectraal gebied vlg. opgave 45 nm, de HW bedraagt ca. 35 nm. De T max. van een gelatine filter is slechts enkele procenten. Deze lage transmissie komt doordat zo'n filter wordt samengesteld uit vele (6) lagen voor het verkrijgen van een aanvaardbare selectiviteit.

#### 4.2. Het legen van cuvetten.

Het manipuleren met cuvetten vergt veel tijd. Teneinde de handelingen wat te vergemakkelijken zijn wij er toe overgegaan de cuvetten leeg te zuigen i.p.v. leeg te gieten. Na het zuigen blijft praktisch niets in de cuvet achter, de buitenkant blijft schoon en bij de borium bepaling in geconcentreerd  $H_2SO_4$  milieu is het werk minder gevaarlijk geworden. Een schets van de afzuiginrichting is opgenomen.

#### 4.3. Bepalingen sinds 1962 met de colorimeter verricht zijn

in gewas: magnesium, mangaan, fosfaat en borium  
in grond: borium,  $NH_4$ ,  $NO_3$ ,  $SiO_3$  en fosfaat, benevens de bepaling van extract kleuren.

Voorts werd het apparaat voor algemene research doeleinden gebruikt.