

MINISTERIE VAN LANDBOUW
BESTUUR VOOR LANDBOUWKUNDIG ONDERZOEK
PROEFSTATION VOOR ZEEVISSERIJ

De Ijzerdosering in Zeewater

MINISTERIE van LANDBOUW
Bestuur voor Landbouwkundig Onderzoek
PROEFSTATION VOOR ZEEVISSERIJ

Directeur : P. HOVART.

=====

Nr. 4.

De IJzerdosering in

Zeewater.

W. D E S C H A C H T.

=====

INLEIDING.

=====

Door de snelle ontwikkeling van de chemische industrie in de laatste decenia moeten steeds grotere hoeveelheden industriële afvalstoffen afgevoerd worden en meer en meer richten hiertoe de blikken naar de zee. Daar de gestorte hoeveelheid verwaarloosbaar klein is in verhouding tot de totale hoeveelheid water wordt aangenomen dat de lozing van niet radio-actieve residu's zonder noemenswaardige gevolgen verloopt.

De industriële afvalstoffen kunnen onderverdeeld worden in moeilijk destrueerbare koolwaterstoffen, radioactieve verbindingen en andere residu's. Voor de moeilijk destrueerbare koolwaterstoffen is afdoende bewezen dat de voorgestelde thesis van zoveel water en zo weinig materiaal uiteraard niet opgaat (1). In verband met de radioactieve afvalstoffen is het probleem momenteel minder urgent, zodat de volledige aandacht kan gaan naar de laatste groep van de industriële residu's.

Dit probleem verkreeg de nodige aandacht van de Commissie voor Toegepast Wetenschappelijk Onderzoek in de Zeevisserij nadat een bedrijf voor Titaanoxydebereiding te Langerbrugge zijn werkzaamheden aanvatte in april-mei 1962. De door dit bedrijf geloosde afvalstoffen hebben een maximale concentratie van 15 % zwavelzuur, 7 % ijzer (II) sulfaat en 6 % onoplosbare stoffen. Het kwantum bedraagt momenteel ongeveer 1.000 ton per dag en als losplaats werden de coördinaten 51° 50' N.B. en 3° 10' O.L., gekozen, in overeenstemming met de Belgische en Nederlandse bevoegde autoriteiten. Dit punt ligt buiten de twaalf mijls zone, zodat ook bij de uitbreiding van de territoriale waters geen wettelijke maatregelen op nationaal vlak kunnen genomen worden wanneer eventueel nadelige gevolgen van de operatie moesten aan het licht komen.

In de nabuurlanden wordt de stelling dat de gestorte hoeveelheid materiaal verwaarloosbaar klein is t.a.v. de totale hoeveelheid zeewater, blijkbaar door de autoriteiten bijgetreden. Het titaanoxyde bedrijf gevestigd in Le Havre verkreeg de toestemming om haar afvalstoffen rechtstreeks in de Seine te lozen. Bij de bespreking van het wetsontwerp op de waterpollutie (2) weigerde de Franse regering evenwel dergelijke bedrijven met name in de tekst op te nemen. Er werd vooropgesteld dat deze het voorwerp zouden uitmaken van afzonderlijke besluiten. Ook de Nederlandse officiële instanties hebben er blijkbaar geen bezwaren tegen dat zure residu's buiten de drie mijlzone geloosd worden. De Duitse titaanoxyde bedrijven laten hun afvalstoffen ter hoogte van Hoek van Holland storten, terwijl een DPA bericht (3) onthulde dat zelfs giftige zure afvalstoffen via Rotterdam in zee zouden belanden.

Deze houding steunt op de veronderstelling dat de gestorte afvalstoffen snel en degelijk gemengd worden met het zeewater. Het is evenwel niet a priori te voorzien of de geplande inmenging wel goed genoeg gebeurt. Tal van factoren kunnen hierin tussenkomen en plaatselijke klimatologische, geologische en oceanologische condities kunnen aanleiding geven tot een opeen hopen van de geloosde produkten. Deze stelling werd duidelijk geformuleerd door REDFIELD en WALFORD (4). Deze onderzoekers bestudeerden het probleem van het lozen van de residu's van de titaanoxydebereiding in de Verenigde Staten en kwamen tot de vaststelling dat ieder geval afzonderlijk diende onderzocht te worden vooraleer een bepaalde konklusie getroffen wordt over het al dan niet veroorzaken van schade. De schade wordt niet alleen veroorzaakt aan de visstapel, maar ook aan de rompen van schepen en in een nabije toekomst wellicht ook aan industriële installaties in zee.

Terecht werd dan ook door de Commissie voor Toegestemd Wetenschappelijk Onderzoek aan het Proefstation gevraagd om de middelen voor een aangepaste controle voor het

lozen te onderzoeken. Gezien de samenstelling van de geloosde produkten werd in de eerste plaats nagegaan welke technieken zich leenden voor een snelle dosering van het ijzer in zee-water. Dit verslag bevat de resultaten in verband met een eerste analyse techniek.

1. Kolorimetrische reagentia.

Daar verwacht mag worden dat de concentraties van het ijzer aan de lage kant zullen liggen, werden alleen kolorimetrische technieken weerhouden. Velerlei reagentia werden aangewend als basis voor een kolorimetrische ijzerdosering. ANDREWS en FETT (5) gebruikten het $\alpha\alpha'$ dipyridyl, BECKWITH (6) het cupferron, ARCHER en medewerkers (7) het tiron, PETERS en medewerkers (8) en KOK en WILD (9) het bathophenanthroline, BLY en MELON (10) het 2,2' bipyrimidine en MORIMOTO en TAWAKA (11) het 2,6 pyridinedicarbonzuur en het 2,4,6 pyridinetricarbonzuur. Veruit de meest aangewende reaktieven zijn het ortho-phenanthroline (12, 13, 14, 15, 16) en het sulfocyanide (17).

Behoudens met de gevoeligheid dient ook nog rekening gehouden te worden met het meetbereik. Al naar gelang het min of meer inmengen, de tijd die verloopt na het inmengen en de afstand, afgelegd door het water stroomafwaarts ten aanzien van de stortplaats, zal het ijzergehalte van hoog tot laag dalen. AYRES (18) wees reeds op het feit dat in de kolorimetrische methodes het maximale meetbereik gewoonlijk niet uitgebaat wordt. Ook de techniek van WATTS (19) zal niet toegepast kunnen worden, daar de oxydatie van het ferro-ortho-phenanthroline kompleks de absorptie-koëfficiënt sterk drukt en de gevoeligheid te veel verlaagd wordt om kleine concentraties te doseren.

Dit verslag bevat de resultaten van het onderzoek met het o-phenanthrolinereaktief en omvat twee delen. In de eerste plaats wordt de nodige aandacht besteed aan de dosering in zeewater en in het tweede gedeelte worden twee methodes voor de uitbreiding van het meetbereik vergeleken.

2. IJzerdosering in zeewater.

In het eerste gedeelte van de onderzoeken werden proeven uitgevoerd in verband met de dosering van het ijzer in zeewater. Vooreerst werd nagegaan bij welke golflengte de metingen dienden door te gaan, verder werd onderzocht of de bestanddelen van het zeewater geen storende invloed hadden op het verloop van de analyse en tenslotte werd een eenvoudige extractietechniek toegepast.

3. Reagentia.

Hydroxylaminehydrochloride :

er worden 25,0 g van het reaktief opgelost in en aangelengd met water tot 500,0 ml.

Ethanoloplossing :

een oplossing van 25 volume-procenten wordt aangevend.

Ortho-phenanthroline :

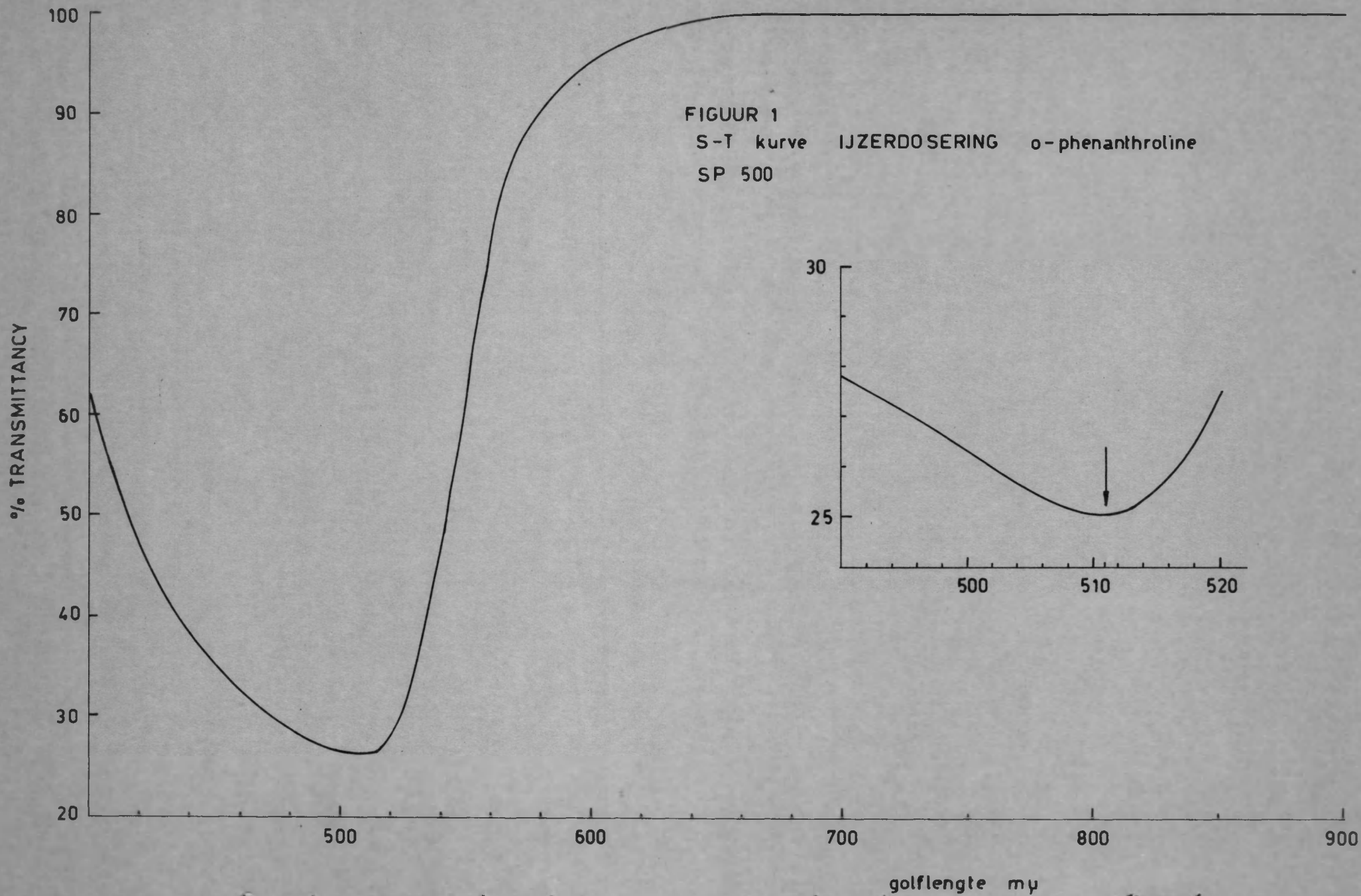
een oplossing van 0,5 % in 25 % ethanol blijkt te voldoen bij de hoogste onderzochte concentraties.

Natriumacetaatoplossing :

82,0 g van het reaktief worden opgelost in en aangelengd met water tot 500,0 ml.

Stockoplossing ijzerionen :

2,8087 Mohr's zout worden afgewogen en kwantitatief overgebracht in een maatkolf van 1.000 ml. Voorafgaandelijk worden enkel druppels gekoncentreerd zwavelzuur p.a. in de maatkolf gebracht, met behulp van water wordt er aangelengd tot de merkstreep.



4. De spektraal-transmittance kurve.

Ten einde de methode bij de grootste gevoeligheid met een gegeven apparaat uit te voeren, is het vereist een geschikte filter te kiezen of de meest geschikte golflengte van het licht af te zonderen door middel van een monochromator. Wanneer uitsluitend gewerkt wordt met de minder gevoelige apparaten, zoals een klassieke filterkolorimeter met rechtstreekse aflezing, zijn deze gegevens terug te vinden in de literatuur. Bij gebruik van een spektrofotometer wordt de meest geschikte golflengte het best bepaald met het gebruikte apparaat. Daartoe wordt de gekleurde oplossing bekomen bij de analyse uitgemeten bij verschillende golflengten.

De resultaten tonen aan dat een golflengte van $511\text{m}\mu$ voor de gebruikte UNICAM SP 500 spektrofotometer de meest geschikte is en dat voor de VITATRON kolorimeter een filter met optisch zwaartepunt bij $515\text{m}\mu$ bruikbaar is. De spektraal-transmittance kurve wordt weergegeven in figuur 1.

5. Standaardkurve voor het meetbereik van 0,0 tot 8,0 mg ijzer/liter.

Uitgaande van de stockoplossing werden verdunningen aangelegd die 1,0, 2,0 ... tot en met 8,0 mg ijzer per liter bevatten. Daartoe werd een geschikte hoeveelheid van de stockoplossing afgepipeteerd in een maatkolf, enkele druppels gekoncentreerd zwavelzuur werden toegevoegd en er werd aangelengd met water tot de merkstreep.

Van een verdunde standaardoplossing werden 15,0 ml afgepipeteerd in twee maatkolfjes van 25,0 ml. Aan één van deze maatkolfjes werd achtereenvolgens toegevoegd : 0,5 ml hydroxylamineoplossing, 2,0 ml o-phenanthroline, 5,0 ml natrium-acetaatoplossing en water tot de merkstreep. In het tweede maatkolfje werd de specifieke blanco ontwikkeld door slechts

0,5 ml hydroxylamineoplossing, 5,0 ml natriumacetaatoplossing en water tot de merkstreep toe te voegen. De beide vloeistoffen werden na enkele minuten rusten overgebracht in kolorimeterkuvetten met 10,0 mm lichtpad en uitgemeten met een Vitatron-kolorimeter uitgerust met een filter M 515. Er werden 10 reeksen waarnemingen verricht en de resultaten zijn weergegeven in tabel 1.

Tabel 1. - Standaardkurve voor meetbereik van 0,0 tot 8,0 mg ijzer/liter op de Vitatron.

mg/liter	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
	78,0	59,2	45,3	34,0	26,0	19,8	15,0	11,0
	78,2	58,5	43,9	34,0	27,1	20,3	15,2	11,2
	77,0	59,0	44,5	33,2	27,9	21,2	16,3	12,2
% Trans-	75,0	57,2	43,9	33,0	26,0	19,8	15,1	18,9
mittance	76,0	57,9	45,0	33,2	28,0	20,0	15,1	11,0
	77,9	59,6	46,1	35,2	27,1	21,0	16,2	12,6
	77,6	59,9	46,0	34,9	27,0	20,8	15,9	12,2
	77,3	59,5	46,1	35,6	27,2	21,0	16,0	12,0
	76,6	58,8	45,0	34,7	27,4	20,4	15,9	12,4
	76,7	58,9	46,0	35,4	27,4	21,0	16,1	12,0
Gemiddel-	77,0	58,9	45,2	34,3	27,1	20,5	15,7	11,8
de								
Variantie	0,99	0,66	0,76	0,95	0,45	0,29	0,27	0,42

Wanneer de test van Hartley op deze resultaten wordt toegepast, dan blijkt dat de variantie en de standaardafwijkingen mogen gekombineerd worden. De verhouding tussen de grootste en de kleinste variantie is namelijk gelijk aan 3,67, terwijl voor 8 reeksen waarnemingen ieder met 9 vrijheidsgraden de waarde 8,95 nog 5 % en de waarde 13,9 nog 1 % overschrijdingskans heeft. De gekombineerde standaardafwijking bedraagt 0,77 %

Verder is het mogelijk om met deze gegevens een berekende standaardkurve op te stellen. De best aangepaste rechte doorheen de gemiddelde experimentele waarden beantwoordt aan de vergelijking $\log y = a + b x$, waarin x de concentratie aan ijzer uitgedrukt in mg/liter voorstelt en y de % transmittance. De uitvoering van de berekening leert voor a een waarde kennen van 2,00240 en voor b een waarde van -0,11554.

6. Invloed van de zeewaterbestanddelen.

Het zeewater werd van de gesuspendeerde deeltjes bevrijd door het te filtreren op een ploofilter SS 595 1/2. Ten einde gestabiliseerde ijzeroplossingen te verkrijgen, werd het gefiltrerende water vervolgens licht aangezuurd met enkele druppels gekoncentreerd zwavelzuur p.a. Het gebruikte zeewater bleek geen aantoonbaar ijzer te bevatten onder deze proefvoorwaarden. Het voorbereide zeewater werd vervolgens aangerijkt met 1,0, 2,0, 4,0, 5,0 en 6,0 mg ijzer/liter. Deze aangerijkte oplossingen werden daarop onderzocht en uitgemeten tegenover water als blanco. De bekomen individuele resultaten werden samengevat in tabel 2.

Tabel 2. - Invloed zeewaterbestanddelen op de o-phenanthroline doseringstechniek van ijzer ; % T voor een gegeven concentratie.

Koncentratie mg/liter	1,0	2,0	4,0	5,0	6,0
% Transmittance	75,4	58,2	34,8	26,1	20,4
	75,2	58,1	34,8	26,2	20,2
	74,8	58,0	34,8	26,2	20,1
	75,9	59,4	34,0	26,8	20,2
	75,9	59,3	33,8	26,5	20,2
	75,0	57,8	34,0	26,4	20,0
	78,0	56,9	34,5	26,6	20,8
	75,9	58,0	33,9	26,8	20,1
	77,0	57,9	33,8	26,2	20,1
	76,6	57,6	34,1	26,2	20,5
	76,1	57,9	34,2	26,0	20,5
	76,9	57,9	34,4	26,8	20,6
Gemiddelde	76,1	58,1	34,3	26,4	20,3

Wanneer de gemiddelde experimentele waarden uit tabel 2 aangeduid worden als y_i waarden, dan kunnen de theoretische % T waarden x_i genoemd worden. Deze laatste kunnen bepaald worden met behulp van de berekende standaardkurve. Wanneer de opgeloste zeewaterbestanddelen niet storend werken op het verloop van de methode, dan mag een lineair verband verwacht worden tussen beide grootheden. Deze betrekking heeft de algemene vorm van $y_i = a + b x_i$ en bij een goede overeenkomst tussen beide grootheden is b gelijk aan 1,00 en a gelijk aan 0,00. De theoretische en de experimentele waarden voor de % transmittance worden weergegeven in tabel 3.

Tabel 3. - Vergelijking tussen de theoretische en de experimentele waarden van de % transmittance bij het onderzoek van zeewater.

Koncentratie mg/liter	Theoretische % T x_i	Experimentele % T y_i
1,0	77,1	76,1
2,0	59,1	58,1
4,0	34,7	34,3
5,0	26,6	26,4
6,0	20,4	20,3

Met behulp van deze gegevens werd voor b de waarde 0,9825 en voor a de waarde + 0,2227 gevonden. De afwijking ten opzichte van de theoretische waarde kan onderzocht worden met de Student test. Voor de gradient b wordt een t-waarde berekend van 1,862 terwijl de theoretische waarde met 3 vrijheidsgraden en 5 % overschrijdingskans gelijk is aan 3,182 en met 1 % overschrijdingskans 5,841 bedraagt. Het waargenomen verschil is derhalve aanvaardbaar binnen de proeffouten. Voor het intercept a wordt een t-waarde gevonden van 1,557, zodat hier eveneens dezelfde konklusie mag worden getrokken.

Op grond van de uitgevoerde experimenten kan dan ook besloten worden dat de o-phenanthrolinemethode niet gestoord wordt door de opgeloste zeewaterbestanddelen.

7. Extraktietechniek.

Bij het uitstorten van zure ijzerhoudende oplossingen in zeewater zal na een betrekkelijk korte tijd de normale pH waarde van het zeewater terug bereikt worden. Deze pH waarde is voldoende hoog om het ijzer onder de vorm van on-

oplosbare ijzerhydroxyden te laten uitvlokken ; zodat rekening dient gehouden te worden met dergelijke vorm van het te doseren ijzer. Een stockoplossing van ijzer werd klaargemaakt met water en zonder aanzuren. Een hoeveelheid hiervan overeenstemmende met 8 mg werd afgepipeteerd en aangelengd met zeewater tot 1.000 ml. Na 24 h rusten was een gedeelte van het ijzer onder de vorm van ferrihydroxyden neergeslagen. Door schudden werd het geheel zo goed mogelijk homogeen gemaakt en aan \pm 100 ml oplossing werden respectievelijk 4, 8, 12 en 16 druppels geconcentreerd zwavelzuur toegevoegd. Het geheel werd goed gemengd en na 1, 2 en 3 h werd een gedeelte afgefiltreerd door een plooi-filter en kolorimetrisch onderzocht. De bekomen resultaten worden weergegeven in tabel 4.

Tabel 4. - Gevonden % T bij het onderzoek van zeewater met 8 mg $F_{e^{++}}$ /liter bij het oplossen van de ijzerhydroxyden met toenemende hoeveelheden zwavelzuur en stijgende oplossingsduur.

Druppels H_2SO_4 Tijd	4	8	12	16
	1 u	16,9 14,9	13,4 13,0	12,9 12,4
2 u	13,2 13,0	12,4 11,6	11,9 11,4	11,8 11,6
3 u	12,0 12,1	12,0 11,9	12,0 11,9	12,0 11,8

De gevonden % T waarde bij de analyses van waterige oplossingen bedroeg 11,8, met een variantie van 0,42 % T met 9 vrijheidsgraden. Deze waarde kan worden vergeleken met de gemiddelden gevonden onder de diverse oplossingskondities door toepassing van de t-test. De berekende t-waarden worden weergegeven in tabel 5.

Tabel 5. - Berekende t-waarden voor het verschil tussen de gemiddelde waarde in % T gevonden bij onderzoek van ijzer houdend zeewater en de gemiddelde % T gevonden bij het onderzoek van standaardoplossingen.

Druppels H_2SO_4 tijd	4	8	12	16
1 u	6,959**	2,866*	1,842	0,416
2 u	2,704*	0,403	0,409	0,208
3 u	0,416	0,416	4,16	0,208
t met 10 vrijheidsgraden en 5 % overschrijdingskans = 2,228				
t met 10 vrijheidsgraden en 1 % overschrijdingskans = 3,169				

Aan de hand van deze gegevens is het duidelijk dat de snelheid van het oplossen functie is van de tijdsduur voor een gegeven hoeveelheid zwavelzuur en voor een gegeven tijd functie is van de gebruikte hoeveelheid zuur. Verder blijkt dat het 100 ml oplossing nog een merkbare fout veroorzaken gedurende de bepaling. Vermoedelijk dient dit toegeschreven te worden aan het feit dat in volume tegengewerkt wordt door de kontraktie waarmede het oplossen van het zwavelzuur doorgaat.

De extractie is gemakkelijk te bewerkstellen en vereist geen bijzonder nauwkeurige werkwijze.

8. Het meetbereik van de o-phenanthrolinetechniek.

In de tot nu toe beschreven proeven bleef de eindconcentratie aan ijzer in de gekleurde oplossing begrepen tussen 0,6 ppm en 4,8 ppm, dus iets minder dan het interval van 0,5 tot 5,0 ppm aangegeven in de literatuur. Gezien de aard van de uit te voeren proeven kan dit meetbereik goed of niet geschikt zijn en in het laatste geval kan het ofwel te eng zijn ofwel niet gevoelig genoeg. De kennis van de voorwaarden waaronder een zo uitgebreid mogelijk meetbereik kan bekomen worden biedt, behalve een zuiver wetenschappelijk object, ook een belangrijke praktische zijde. De mogelijkheid voor het uitschakelen van voorproeven houdt immers een belangrijke arbeidsbesparing in op het laboratorium.

Het meetbereik wordt normaal uitgebreid door de hoeveelheid van het uitgangsmateriaal bij de aanvang van de analyse te verlagen. Wanneer uitgegaan wordt van 5,0 ml vloeistof in plaats van 15,0 ml, dan kan na aanlengen tot 25,0 ml een driemaal zo hoog gekoncentreerde oplossing onderzocht worden. Daar voor een gegeven absorptie in beide gebruikte technieken eenzelfde hoeveelheid ijzer vereist is, zullen de standaardkurven 1,0 tot 8,0 mg en 3,0 tot 24,0 mg samenvallen. Daar de afleesnauwkeurigheid op het apparaat en de nauwkeurigheid van indicatie van het meetinstrument echter dezelfde bleven, dient rekening gehouden te worden met een verlagen van de gevoeligheid.

De meetresultaten bekomen met de VITATRON voor oplossingen met een maximale concentratie van 24,0 mg ijzer/liter werden samengevat in tabel 6.

Tabel 6. - Standaardkurve voor meetbereik 0,0 tot 24,0 mg ijzer/liter op de Vitatron.

Koncentratie mg/liter	3,0	6,0	9,0	12,0	15,0	18,0	21,0	24,0
% Transmittance	76,6	59,2	45,0	35,1	27,0	20,9	16,0	12,2
	77,2	59,2	45,8	36,0	27,5	20,3	15,2	11,9
	76,1	58,4	45,4	34,7	26,9	20,9	15,6	12,0
	76,8	58,3	45,0	34,5	27,0	20,8	15,9	12,0
	77,4	59,2	45,2	34,4	26,8	20,0	16,0	12,0
	77,0	59,0	45,9	35,0	26,9	20,7	16,0	11,8
	76,1	59,1	46,0	34,9	27,1	20,6	16,0	12,2
	76,8	59,1	46,0	35,1	27,0	20,5	16,0	12,0
	77,8	59,1	45,5	35,4	27,0	20,5	15,6	11,8
	76,4	59,0	45,1	34,6	27,0	20,1	16,1	11,9
Gemiddelde	76,8	59,0	45,5	35,0	27,0	20,5	15,9	12,0
Variantie	0,30	0,11	0,17	0,23	0,04	0,10	0,03	0,02

Met deze gegevens kan opnieuw de best aangepaste rechte berekend worden. Daar evenwel geen verschil verondersteld kan worden met de waarnemingen uit tabel 1, kunnen de beide reeksen verwerkt worden, zodat na kodering voor de x_1 waarden per concentratie 20 waarnemingen beschikbaar zijn. De samenvatting van deze gekombineerde waarnemingen wordt gegeven in tabel 7.

Tabel 7. - Standaardkurve voor Vitatron.

Koncentratie $x (x^1)$	% Transmittance y	Variantie s^2
1 (3)	76,9	0,6263
2 (6)	58,9	0,3690
3 (9)	45,3	0,4653
4 (12)	34,7	0,6684
5 (15)	27,1	0,2326
6 (18)	20,5	0,1842
7 (21)	15,8	0,1511
8 (24)	11,9	0,2232

Uit de gegevens van tabel 7 volgt dat de vergelijking van de best aangepaste rechte gelijk is aan $\log y = 2,0019 - 0,1151 x$, waarin x de gekodeerde waarde van de concentratie voorstelt en $\log y$ het logaritme is van de % transmittance.

Bij toepassing van de test van Hartley blijkt de waarde gelijk te zijn aan $0,6684/0,1511$ hetzij $4,424$. Voor 8 reeksen waarnemingen ieder met 20 vrijheidsgraden bedraagt de theoretische waarde met 5 % overschrijdingskans $4,10$ en met 1 % overschrijdingskans $5,3$. Het is dus niet zonder meer mogelijk om over het gehele meetbereik een gekombineerde variantie en standaardafwijking te bepalen. Voor ieder gemeten punt zal rekening dienen gehouden te worden met de gevonden variantie. Een verschil tussen twee monsters ieder in dubbel geanalyseerd en waarvan één overeenstemt met de gekodeerde theoretische concentratie zal met 95 % zekerheid aangetoond worden wanneer

$$\frac{\bar{x} - \bar{y}}{S} \sqrt{\frac{nm}{n+m}} \geq 4,303$$

Hierin is $\sqrt{\frac{n \cdot m}{n + m}} = \sqrt{\frac{4}{4}} = 1$ en stelt s de standaard afwijking voor in dit welbepaalde meetgebied, terwijl 4,303 de theoretische waarde voor t met 5 % overschrijdingskans en 2 vrijheidsgraden is. De berekende gegevens worden samengevat in tabel 8 en vormen een maatstaf voor de gevoeligheid.

Tabel 8. - Kleinste aantoonbare verschil met 95 % zekerheid bij het uitvoeren van dubbelproeven.

Koncentratie		S	Koncentratie verschil in mg		Verskil in %
A	B		A	B	
1	3	0,79	0,84	2,56	16
2	6	0,61	1,84	5,52	8
3	9	0,68	2,77	8,31	8
4	12	0,82	3,64	10,92	9
5	15	0,48	4,71	14,13	6
6	18	0,43	5,66	16,98	6
7	21	0,39	6,62	19,86	5
8	24	0,47	7,41	22,23	8

Uit tabel 8 komt naar voren dat de gevoeligheid het grootst is in het centrale gebied van het meetbereik. De metingen met dit apparaat blijven liefst beperkt tot oplossingen waarvan de absorptie begrepen ligt tussen 60 % T en 10 % T, hetzij voor concentraties van de te onderzoeken oplossingen tussen 2,0 en 8,0 of tussen 6,0 en 24,0 mg/liter.

Men is evenwel niet beperkt tot deze techniek alleen om het meetbereik uit te breiden. In de volgende reeks proeven werd gebruik gemaakt van een UNICAM SP 500 spektrofotometer uitgerust met 10,0 mm kuvetten en ingesteld op een golflengte van 511 m μ . Oplossingen met een concentratie gaande van 1,0 tot en met 10,0 mg ijzer/liter werden onderzocht en de metingen gebeurden ten aanzien van water. Een tweede reeks

oplossingen omvatte de concentraties 11,0 tot en met 20,0 mg ijzer/liter. Het meetinstrument werd ingesteld op 100,0 % T met behulp van een oplossing die 10,0 mg ijzer per liter bevatte. De derde reeks waarnemingen gebeurde met concentraties van 22,0 tot en met 30,0 mg ijzer per liter ; een oplossing van 20,0 mg/liter fungeerde als blanco. Een laatste reeks werd uitgemeten ten aanzien van een oplossing met 30,0 mg ijzer per liter en omvatte de concentratie tot en met 40,0 mg/liter. Van iedere oplossing werd 15,0 ml afgepipeteerd in een maatkolfje van 25,0 ml en op de gewone manier onderzocht. De resultaten zijn weergegeven in tabellen 9, 10, 11 en 12.

Tabel 9. - Standaardkurve voor concentraties van 0,0 tot 10,0 mg ijzer (II) per liter met UNICAM SP 500.

Konsentratie mg/ liter	% Transmittance						Variantie
	I	II	III	IV	V	Gemid.	
1,0	75,2	75,3	75,4	75,9	75,1	75,4	0,097
2,0	57,8	57,7	57,2	57,6	57,7	57,6	0,055
3,0	43,5	43,8	43,8	44,0	43,8	43,8	0,033
4,0	33,1	33,4	33,2	33,3	33,4	33,3	0,018
5,0	25,3	25,1	25,2	25,1	25,2	25,2	0,008
6,0	19,1	18,9	19,1	19,1	19,3	19,1	0,020
7,0	14,4	14,3	14,4	14,6	14,8	14,5	0,040
8,0	11,1	11,1	11,1	11,2	11,2	11,1	0,003
9,0	8,21	8,20	8,40	8,60	8,30	8,34	0,027
10,0	6,30	6,30	6,50	6,40	6,58	6,42	0,015

Tabel 10. - Standaardkurve voor concentratie van 10,0 tot 20,0 mg ijzer (II) per liter met UNICAM SP 500.

Konsentrasi mg/ liter	% Transmittance						Variantie
	I	II	III	IV	V	Gemid.	
11,0	75,1	74,3	75,2	72,9	74,3	74,4	0,848
12,0	56,9	56,8	56,9	54,7	56,8	56,4	0,927
13,0	43,8	42,8	43,2	43,0	43,2	43,2	0,140
14,0	33,7	33,6	33,3	33,5	32,9	33,4	0,100
15,0	25,2	26,9	25,2	25,5	25,1	25,6	0,237
16,0	19,4	19,9	19,0	19,1	19,1	19,3	0,135
17,0	14,9	15,2	14,8	14,3	14,7	14,8	0,107
18,0	11,3	11,8	11,1	11,0	10,9	11,2	0,127
19,0	8,67	8,92	8,60	8,50	8,48	8,63	0,080
20,0	6,78	6,92	6,61	6,41	6,62	6,67	0,371

Tabel 11. - Standaardkurve voor concentraties van 20,0 tot 30,0 mg ijzer (II) per liter met UNICAM SP 500.

Konsentrasi mg/ liter	% Transmittance						Variantie
	I	II	III	IV	V	Gemid.	
22,0	57,8	59,8	59,8	57,8	58,1	58,7	1,098
24,0	35,1	36,2	35,6	35,0	34,7	35,3	0,348
26,0	20,3	20,2	20,6	20,8	20,3	20,4	0,063
28,0	12,5	13,1	13,1	12,7	12,8	12,8	0,068
30,0	8,12	8,21	8,12	8,20	7,80	8,09	0,028

Tabel 12. - Standaardkurve voor concentratie van 30,0 tot 40,0 mg ijzer (II) per liter met UNICAM SP 500

Koncentratie mg/ liter	% Transmittance						Variantie
	I	II	III	IV	V	Genid.	
32,0	60,7	62,5	62,3	62,3	62,3	62,0	0,505
34,0	43,2	42,0	42,3	42,5	42,8	42,4	0,213
36,0	30,4	29,0	29,5	30,0	30,3	29,8	0,343
38,0	22,0	20,8	21,9	21,4	22,0	21,6	0,265
40,0	17,0	17,0	16,6	16,2	17,2	16,8	0,160

Wanneer de resultaten van tabel 9, 10, 11 en 12 uitgezet worden op semi-logaritmisch papier, dan blijkt een rechte lijn de experimentele punten te verbinden voor de gegevens uit tabel 9 en 10 en voor de concentraties 20,0 tot en met 28,0 voor de resultaten uit tabel 11. De gegevens uit tabel 12 blijken niet meer aan de wet van Lambert Beer te beantwoorden. Oorzaak hiervan is de zeer grote slit opening, waardoor de monochromatie van het gebruikte licht verloren gaat. Het is dus duidelijk dat de wet van Lambert-Beer gevolgd wordt in het concentratie-interval 0,0 tot en met 28,0 mg ijzer/liter, hetzij in een interval dat nagenoeg driemaal zo uitgebreider is dan algemeen aangenomen.

Bij het onderzoek van de gegevens verzameld met de UNICAM SP 500 spektrofotometer over het gebied 0,0 tot 10,0 mg ijzer/liter blijkt de bepaling van een gekombineerde variantie en standaardafwijking mogelijk. De test van Hartley levert een waarde op van 0,0970/0,0025 of 38,8, waar de theoretische waarde met 5 % overschrijdingskans 44,6 en met 1 % overschrijdingskans 106 bedraagt voor 10 reeksen waarnemingen ieder met 4 vrijheidsgraden. De gekombineerde standaardafwijking steunde op 40 vrijheidsgraden en bedroeg 0,18 % T. Wanneer dezelfde voorwaarden gesteld worden voor het volgen van de gevoeligheid als bij het onderzoek van de resultaten met de

Vitatron, dan vindt men de gegevens terug die verzameld werden in tabel 13. De theoretische % T waarde werd bepaald met behulp van de vergelijking $\log y = 1,9983 - 0,1193 x$, die de best aangepaste rechte voorstelt voor de verzamelde gegevens uit tabel 9.

Tabel 13. - Kleinste aantoonbare verschil met 95 % betrouwbaarheid in het meetgebied 1,0 tot 10,0 mg ijzer (II) per liter.

Koncentratie mg/liter	Theoretische % T	% T ₁	Koncentratie	%
1	75,7	76,5	0,96	4,0
2	57,5	58,3	1,95	2,5
3	43,7	44,5	2,93	2,3
4	33,2	34,0	3,91	2,3
5	25,2	26,0	4,89	2,2
6	19,2	20,0	5,85	2,5
7	14,6	15,4	6,80	2,8
8	11,1	11,9	7,74	3,3
9	8,41	9,19	8,68	3,6
10	6,39	7,16	9,58	4,2

Uit de vergelijking van de gegevens uit tabel 8 met deze uit tabel 13 springt de grotere gevoeligheid van de spektrofotomete voor het onderzoek naar voor. Maar evenals bij de Vitatron blijken de uitersten van het meetbereik minder gevoelig dan het centrale deel. Wel kan hier zonder bijzonder groot verlies aan gevoeligheid gemeten worden in het gehele interval van 1,0 tot en met 10,0 mg ijzer/liter.

Dezelfde techniek kan toegepast worden op de resultaten verzameld met behulp van de UNICAM SP 500 in het meetgebied 10,0 tot 20,0 mg/liter. De berekende standaardkurve werd bepaald met behulp van de gegevens weergegeven in tabel 10 en

beantwoordde aan de vergelijking $\log y = 1,9875 - 0,1167 x'$; hierin stelt x' de concentratie verminderd met 10,0.

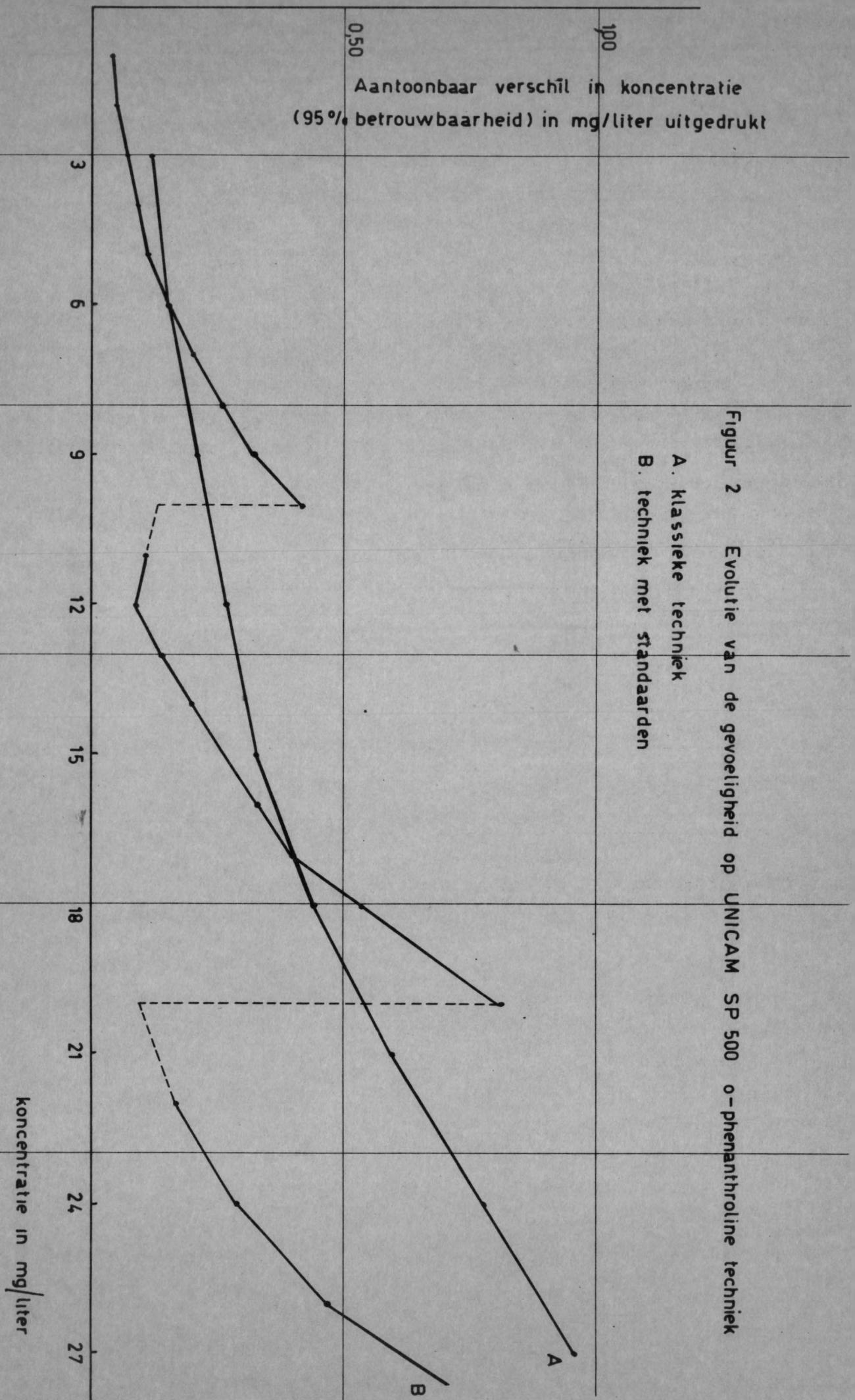
De toepassing van de test van Hartley leerde, dat een gekombineerde standaardafwijking mocht berekend worden. Deze waarde bleek 0,31 % T te bedragen. De gegevens in verband met de gevoeligheid worden samengevat in tabel 14.

Tabel 14. - Kleinste aantoonbare verschil (met 95 % betrouwbaarheid) in het meetgebied 10,0 tot 20,0 mg/liter.

Koncentratie mg/liter	Theoretische % T.	% T ₁	Koncentratie	%
11	75,2	76,5	10,89	1,00
12	56,9	58,2	11,91	0,75
13	43,8	45,1	12,86	1,08
14	33,7	35,0	13,80	1,42
15	26,3	27,6	14,68	2,13
16	19,9	21,2	15,67	2,06
17	15,2	16,5	16,60	2,35
18	11,8	13,1	17,46	3,00
19	8,92	10,25	18,37	3,32
20	6,92	8,25	19,18	4,10

De verandering in de gevoeligheid vertoont een totaal ander beeld dan in het interval 1,0 - 10,0 mg ijzer/liter. Hier wordt de grootste gevoeligheid bekomen in de onmiddellijke nabijheid van de standaard waarna een geleidelijke afname van de gevoeligheid tot stand komt. Het feit dat de grootste gevoeligheid in het interval 10,0 tot 13,0 mg ijzer/liter gevonden wordt, is in overeenstemming met de literatuur (20)

Tenslotte werd dezelfde techniek ook nog toegepast op de resultaten bekomen bij de analyses in het interval 20,0 tot 28,0 mg ijzer/liter. De berekende rechte beantwoordt aan



Figuur 2 Evolutie van de gevoeligheid op UNICAM SP 500 o-phenanthroline techniek
A. klassieke techniek
B. techniek met standaarden

de vergelijking $\log y = 1,9888 - 0,1111 x'$, waarin x' gelijk is aan de concentratie in mg uitgedrukt en verminderd met 20,0.

Voor het onderzochte gebied bleek de Hartley test een waarde van 16,26 op te leveren. Daar de theoretische waarde met 5 % overschrijdingskans gelijk is aan 20,6 en deze met 1 % overschrijdingskans gelijk is aan 49,0 mogen de standaardafwijkingen gekombineerd worden. Deze standaardafwijking bleek gelijk te zijn aan 0,63 % T. De bekomen gegevens werden samengevat in tabel 15.

Tabel 15. - Kleinste aantoonbare verschil (met 95 % betrouwbaarheid) in het meetgebied 20,0 tot 28,0 mg/liter.

Koncentratie mg/liter	Theoretische % T	% T ₁	Koncentratie	%
22,0	58,4	61,1	21,83	0,77
24,0	35,0	37,7	23,71	1,21
26,0	21,0	23,7	25,53	1,81
28,0	12,6	15,3	27,24	2,71

Aan de hand van de resultaten vermeld in tabel 15, blijkt de gevoeligheid aan dezelfde evolutie onderworpen te zijn in het gebied 20,0 tot 28,0 mg ijzer/liter als in het gebied 10,0 tot 20,0 mg ijzer/liter. Voor het gehele onderzochte gebied met de UNICAM kan er op gewezen worden dat de gevoeligheid steeds toeliet van een verschil van nagenoeg 4 % in de ijzerconcentraties met 95 % betrouwbaarheid te onderscheiden. Uit de resultaten bekomen met de VITATRON kwam reeds naar voren dat dezelfde standaardkurve gevonden werd bij toepassing van de eerste techniek. Daar de resultaten voor de UNICAM in het interval 1,0 tot 10,0 mg/liter bekend zijn, zijn meteen ook de resultaten gekend voor het interval 3,0 tot 30,0 mg/liter. Beide toegepaste technieken kunnen derhalve vergeleken worden. Dit gebeurt grafisch in figuur 2.

Uit de vergelijking van beide kurven treedt duidelijk naar voren dat de techniek met de standaarden in belangrijke mate gevoeliger is bij de analyse van oplossingen met een concentratie begrepen tussen 20,0 en 28,0 mg/liter. In het gebied van de lagere concentraties is nu eens de ene dan weer de andere methode het gevoeligst. Wanneer evenwel rekening gehouden wordt met het feit dat bij het uitwerken van de techniek de standaarden de combinatie met de klassieke werkwijze mogelijk is, dan wordt onder dezelfde werkvoorwaarden het meetbereik uitgebreid tot 84 mg ijzer/liter. Het gebruik van standaarden verdient aldus gewis de voorkeur, te meer daar de kleur van het ijzer(II) o-phenanthrolinekomplex bijzonder stabiel is.

9. Samenvatting.

De o-phenanthroline techniek kan gebruikt worden voor de dosering van ijzer in zeewater. De opgeloste zeewaterbestanddelen storen de kleurvormingsreactie niet en de neergeslagen ferrihydroxyden kunnen op eenvoudige wijze in oplossing gebracht worden. Verder bleek het door gebruik te maken van standaarden mogelijk het gehele concentratieinterval waarin de wet van Lambert-Beer gevolgd wordt aan te wenden voor doseringsdoeleinden. Hierdoor werd het meetbereik nagenoeg verdriedvoudigd. Met 10,0 mm kuvetten werkend en uitgaande van 15,0 ml te onderzoeken zeewater, kunnen ijzergehalten van 1,0 tot 28,0 mg/liter gedoseerd worden. Gebruik makend van 20,0 mm kuvetten strekt het meetbereik zich uit tussen 0,5 en 14,0 mg/liter en met 40,0 mm kuvetten strekt het meetgebied zich uit tussen 0,25 en 7,0 mg ijzer per liter. Aan te stippen valt dat in dit meetbereik de gevoeligheid en de reproduceerbaarheid van de techniek goed zijn. Wanneer gebruik gemaakt wordt van een spektrofotometer is het bij het uitvoeren van dubbelproeven mogelijk om verschillen van 4 % ten aanzien van de concentratie met 95 % betrouwbaarheid te detekteren.

10. Literatuur.

1. - Wet van 4 juli 1962.
2. - Verslagen over de bespreking van het wetsontwerp op de waterpollutie in Frankrijk.
 - Projet de loi - n° 497 van 5 augustus 1963.
 - Débats Parlementaires 10e seance 16 oktober 1963.
 - 11e seance 16 oktober 1963.
 - 53e seance 14 november 1963.
 - Document n° 571 van 15 oktober 1963.
 - Document n° 36 Projet de loi adopté pour l'assemblée nationale.
3. - DPA Euro 11 bericht - Duisburg 11 januari 1963 11 u 29.
In België verspreidt door het agentschap BELGA.
4. - REDFIELD, A.C. & WALFORD, L.A. - A study of the Disposal of Chemical Waste at Sea. Report of the Committee for Investigation of Waste Disposal. National Academy of Science - National Research Council Washington D.C. Publication n° 201, 1951.
5. - ANDREWS J.S. & FERR C. - Determination of Iron in Cereals, Askes, etc. UNICAM - Method sheet n° 21, 1957.
6. - BECKWITH R.S. - Determination of Iron in a Nichel-Iron Alloy, UNICAM - Method sheet n° 6, 1956.
7. - ARCHER, K., FLINT, D. & JORDAN, J. - Determination of Iron and Titanium in Coal Ash, Slag and Boiler Deposits. UNICAM - Method sheet no 55, 1960.
8. - PETERS, T., GIOVANNIELLO, T.J., APT, I. & ROSS, J.F. - The determination of Iron in Serum - UNICAM - Method sheet n° 52, 1960.
9. - KOK, D.A. & WILD, F. - The determination of Iron in Serum. UNICAM - Method sheet n° 52, 1960.

10. - BLY, D.D. & MELLON, M.G. - Properties and Analytical Applications of the Iron (II) 2,2' - Bipyrimidine Complex Analytical Chemistry, 1963, 35, 1386.
11. - MORIMOTO, I. & TANAKA, S. - Spectrofotometric Determination of Iron with 2,6 - Pyridinedicarboxylic Acid and 2, 4, 6. - Pyridinetricarboxylic Acid. Analytical Chemistry, 1963, 35, 141.
12. - DE VLEESCHAUWER, A., VAN VAERENBERGH, L. & NAUDTS, M. - Het bepalen van ijzer in melk. Mededelingen van de Landbouwhogeschool en de Opzoekingsstations van de Staat te Gent, 1958, 23, 113.
13. - BOERSMA, P. - A rapid method of Determining iron in dietetic milk products. Nederlands Melk- en Zuiveltijdschrift 1963, 17, 288.
14. - KOLTHOFF, I.M, ELVING, P.J. & SANDELL, E.B. - Treatise on Analytical Chemistry, N.Y. John Willey & Sons, 1962, Part II, Vol. 2. blz. 286.
15. - CHARLOT, G. - Les Méthodes de la Chimie Analytique . Analyse Quantitative Minérale. Paris. Masson et Cie, quatrième édition, 1961, blz. 738.
16. - VOGEL, A.I. - A textbook of Quantitative Inorganic Analysis. London. Longmans. Third Ed., 1961, blz. 786.
17. - VOGEL, A.I. - A textbook of Quantitative Inorganic Analysis. London. Longmans. Third Ed., 1961, blz. 786
18. - AYRES, G.M. - Evaluation of Accuracy in Photometric Analysis - Analytical Chemistry, 1949, 21, blz. 652.
19. - WATTS, H.L. - Colorimetric Determination of Large Amounts of Iron. Analytical Chemistry, 1964, 36, blz. 364.
20. - CHARLOT, G. - Dosages Colorimétrique des Eléments Minéraux - Paris, Masson et Cie, deuxième ed., 1961, blz. 37.

