

## SILICATEN

### 1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

De beschreven methode laat toe het gehalte aan molybdaatreactieve silicium te bepalen in gefiltreerde waters.

De minimale detecteerbare concentratie is ongeveer 2 mg SiO<sub>2</sub>/l voor 1 cm cuvetten en 0,4 mg/l voor 4 cm cuvetten.

IJzer geeft een positieve interferentie van 7-9 % vanaf 10 mg/l en van 10-12 % vanaf 15 mg/l.

Fosfaat stoort niet tot 50 mg/l.

### 2 PRINCIPE

Ammoniummolybdaat reageert bij een pH van ± 1,2 met silica en fosfaat ter vorming van heteropolyzuren.

Oxaalzuur wordt toegevoegd om het molybdofosforzuur, maar niet het molybdosiliciumzuur af te breken. Ook wanneer geen fosfaat aanwezig is, wordt best oxaalzuur toegevoegd.

De intensiteit van de gele kleur is evenredig met de concentratie van het molybdaatreactieve silica.

In sommige vormen van silica reageert het niet met molybdaat, hoewel het niet troebel is en door filterpapier kan. Niet-molybdaatreactieve silica kan omgezet worden in molybdaatreactieve door verwarmen of smelten met alkali.

### 3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

- Bij voorkeur worden apparatuur en reagentia gebruikt die weinig of geen silica bevatten. Vermijd glaswerk waar mogelijk en gebruik plastic, polyethyleen of rubber materiaal.
- Looizuur, ijzer, kleur, troebelheid, sulfide en fosfaat interferen. Behandeling met oxaalzuur elimineert de interferentie van fosfaat en vermindert die van looizuur. Indien nodig, gebruik fotometrische compensatie om de interferentie van kleur en troebelheid weg te werken.

Maak een blancobepaling om te corrigeren voor silica ingebracht door apparatuur en reagentia.

- Om de aanwezigheid van molybdaat-onreactieve silica te detecteren, ontsluit het monster met natriumbicarbonaat vóór kleurontwikkeling. Deze ontsluiting is niet noodzakelijk voldoende om alles om te zetten, nl. complexe silicaten en hogere silicaatpolymeren vereisen uitgebreide smelting met alkali bij hoge temperatuur of ontsluiting onder druk voor volledige conversie.

### 4 MONSTERBEHANDELING

Verzamel de monsters in flessen in polyethyleen, andere plastic of hard rubber.

Voor de bewaring de monsters niet aanzuren omdat silicium neerslaat in zure oplossingen.

Bereid een helder monster door filtratie indien nodig.

## 5 APPARATUUR EN MATERIAAL

### 5.1 Monstervoorbereiding

- Plastieken recipiënten van 100 ml
- Plastieken maatcilinder van 100 ml
- Analytische balans (0,1 mg) (Mettler AD360)
- Eventueel: filter
- Platinaschaal (100 ml)
- Stoombad, of statief met klemmen, grote verwarmbare beker en verwarmplaat met roerder en roervlo
- Gegradueerde glazen pipet van 5 ml en peer of zuiger

### 5.2 Analyse

- Plastieken recipiënten van 100 ml
- Plastieken maatcilinder van 100 ml
- Analytische balans (0,1 mg) (Mettler AD360)
- Micropipetten van 50-200  $\mu$ l, 200-1000  $\mu$ l
- Chronometer
- Magnetische verwarmplaat met roerder en roervlo
- Grote verwarmbare beker
- pH-meter (Mettler DL40)
- Eventueel: filter
- Eventueel: gegradueerde glazen pipet van 5 ml en peer of zuiger

### 5.3 Meetapparatuur

- Dubbelstraal spectrofotometer geschikt voor het uitvoeren van metingen bij een golflengte van 410 nm, lichtpad van 1 of 4 cm  
keuze van lichtpadlengte voor verschillende Si-concentraties:  
lichtpad (cm)      Si in 55 ml eindvolume ( $\mu$ g)  
1                      50-500  
4                      5-100
- Glascuvetten van 1 of 4 cm

## 6 REAGENTIA

Gebruik alleen reagentia met een 'pro analyse' zuiverheidsgraad en gebidestilleerd water.

Het is aangewezen om chemicaliën met een laag gehalte aan silicium te gebruiken.

Bewaar alle reagentia in plastieken containers, daar bij bewaring in glas silica kan uitlogen en hoge blanco's veroorzaken.

### 6.1 Monstervoorbereiding

- Natriumbicarbonaat,  $\text{NaHCO}_3$ , poeder
- Zwavelzuur,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 N

Breng in een plastieken recipiënt van 100 ml met een plastieken maatcilinder 97,2 ml water en 2,8 ml zwavelzuur 95-97 % (d=1,84).

## 6.2 Analyse

- Ammoniumhydroxide,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 25 % of natriumhydroxide,  $\text{NaOH}$ ; beiden silicavrij en geconcentreerd
- Zoutzuur,  $\text{HCl}$ , 1+1  
Breng in een plastieken recipiënt van 100 ml met een plastieken maatcilinder achtereenvolgens 50 ml zoutzuur 36-38 % (d=1,19) en 50 ml water.
- Ammoniummolybdaatreagens,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :  
Los 10 g ammoniummolybdaat onder roeren en zacht verwarmen op in water, verdun tot 100 ml met water.  
Filtreer indien nodig.  
Breng de pH op 7-8 onder continu roeren door toevoegen van geconcentreerd ammoniumhydroxide of natriumhydroxide en laat stabiliseren. (Indien de pH niet wordt aangepast vormt er zich geleidelijk een neerslag.)  
Indien nodig, bereid silicavrij ammoniumhydroxide door passage van gas  $\text{NH}_3$  in water, dat in een plastieken container zit.
- Oxaalzuuroplossing,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :  
Los 7,5 g oxaalzuur op in water, verdun tot 100 ml met water.
- Stock silica oplossing (MERCK, art. 19798):  
 $c(\text{Si}) = 1,000 \pm 0,002 \text{ g/l}$   
( $\text{SiCl}_4$  in  $\text{NaOH}$  5 mol/l)
- Silica ijkoplossingen:  
voor de bereiding van 50 ml van de ijkoplossingen pipetteert men de in onderstaande tabel vermelde hoeveelheden uit de stock silica oplossing met een micropipet in een getarreed 100 ml plastieken recipiënt en voegt men water toe tot 50,0 g.  
Opmerking: volumetrisch: door aanlengen tot aan de maatstreep van een 50,0 ml plastieken maatkolf.

concentratie ijkoplossing $\mu\text{g Si}/50 \text{ ml}$	concentratie ijkoplossing $\text{mg SiO}_2/\text{l}$	$\mu\text{l}$ toe te voegen stock oplossing
50	2,1	50
100	4,3	100
200	8,6	200
300	12,8	300
400	17,1	400
500	21,4	500
600	25,7	600

Voor het lage ijkgebied, waarvoor cuvetten van 4 cm en de standaarden 5, 10, 20, 50 en 100  $\mu\text{g Si}/50\text{ml}$  worden gebruikt, wordt respectievelijk 5, 10, 20, 50 en 100  $\mu\text{l}$  uit de stock oplossing gepipetteerd.

Wanneer natriumbicarbonaat gebruikt wordt bij de monsters, aan de standaarden ( $\pm 45 \text{ ml}$  totaal volume) :

- 200 mg natriumbicarbonaat toevoegen
- 2,4 ml zwavelzuur 1 N toevoegen met gegradueerde glazen pipet

- aanlengen met water tot aan de 50,0 ml maatstreep (volumetrisch) of tot 50,0 g (gravimetrisch).

## 7 ANALYSEPROCEDE

### 7.1 Monstervoorbereiding

Deze dient om molybdaat-onreactieve silica om te zetten in molybdaat-reactieve. Breng 50,0 ml (of een kleinere portie die verdund is tot 50,0 ml) in een 100 ml platinaschaal. Voeg 200 mg silicavrij natriumbicarbonaat toe en ontsluit 1 uur op een stoombad of door de platinaschalen met statief en klemmen boven een kokend waterbad te hangen. Koel en voeg traag, roerend, met een gegradueerde pipet 2,4 ml zwavelzuur 1 N toe. De analyse niet onderbreken, maar in éénmaal doorgaan met de volgende stappen.

Breng de oplossing kwantitatief over in een getarreerd plastieken recipiënt, voeg water toe tot het gewicht = 50 g.

Opmerking: dit laatste mag ook volumetrisch tot aan de maatstreep van een maatkolf van 50 ml.

### 7.2 Fotometrische bepaling

De ijkcurve wordt opgesteld met behulp van de ijkoplossingen.

Deze worden op een analoge wijze als de monsters geanalyseerd (totaal volume: 50,0 ml).

Voeg aan 50,0 ml monster in snelle opeenvolging 1,0 ml 1+1 zoutzuur en 2,0 ml ammoniummolybdaatregens toe. Meng goed door een aantal malen om te schudden. Laat 5 tot 10 min staan en voeg vervolgens 2,0 ml oxaalzuur toe. Meng goed door een aantal malen om te schudden. Lees de kleur af na 2 tot 8 min na het toevoegen van oxaalzuur, ervoor zorgend dat alle standaarden en monsters exact hetzelfde aantal minuten hebben tussen toevoegen van oxaalzuur en de spectrofotometrische bepaling.

Eigenlijke meting:

- stel de golflengte in op 410 nm en slit width op 1 nm
- gebruik een cuvet van :
  - 1 cm voor 50-500 µg Si/50ml
  - 4 cm voor 5-100 µg Si/50ml
- zet de fotometer op absorptie nul met water
- lees de standaarden, monsters en blanco af ten opzichte van water.

### 7.3 Blanco bepalingen

Voer op analoge manier als 7.2 een blanco bepaling uit op 50,0 ml water in plaats van 50,0 ml monster.

### 7.4 Correctie voor kleur of troebelheid

Maak een speciale blanco voor elk monster dat zo een correctie vereist. Voer hiervoor 2 identieke porties van zo een monster doorheen de procedure, ook de natriumbicarbonaat-behandeling indien die gebruikt werd. Voeg aan één portie alle reagentia toe zoals in 7.2. Aan de andere portie wordt zoutzuur en oxaalzuur maar geen ammoniummolybdaat toegevoegd.

Zet de fotometer op nul absorptantie met de portie die geen molybdaat bevat, alvorens de absorptantie af te lezen van het met ammoniummolybdaat behandeld monster.

## 8 BEREKENINGEN

Met behulp van de gemeten absorptantie en de ijkcurve wordt het aantal mg Si/50ml berekend. Om SiO<sub>2</sub> te verkrijgen moet het resultaat vermenigvuldigd worden met 2,1393352. Om mg SiO<sub>2</sub>/l te verkrijgen moet het vorig resultaat vermenigvuldigd worden met 20.

Vermeld of natriumbicarbonaatontsluiting werd gebruikt.

## 9 CONTROLE-ANALYSEN

Loop een reagentia-blanco en tenminste 1 standaard met elke groep monsters om te bevestigen dat de voorafbepaalde ijkcurve niet verschoven is.

Laat de monstervoorbereiding weg wanneer alle silica ammoniummolybdaat-reaktief is.

## 10 VEILIGHEID

### Zwavelzuur, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

R : 35

S : 2-26-30

- nooit water op deze stof gieten
- veroorzaakt ernstige brandwonden

### Ammoniumhydroxide, NH<sub>4</sub>OH

R : 36/37/38

S : 2-26

irriterend

### Natriumhydroxide, NaOH

R : 35

S : 2-26-37/39

- veroorzaakt ernstige brandwonden
- beschermingsmiddelen dragen

### Zoutzuur, HCl

R : 34-37

S : 2-26

- veroorzaakt brandwonden
- irriterend voor de ademhalingswegen

### Ammoniummolybdaat, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O

giftig

### Oxaalzuur, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

R : 21/22

S : 2-24/25

- schadelijk
- aanraking met huid en ogen vermijden

Silica oplossing

R : 35

S : 2-26-27-37/39

- veroorzaakt ernstige brandwonden
- beschermingsmiddelen dragen

## 11 REFERENTIES

- Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th edition, 1989