



# **De kwantitatieve analyse met vlamspectra en hare nauwkeurigheid**

<https://hdl.handle.net/1874/346466>

DE QUANTITATIEVE ANALYSE  
MET VLAMSPECTRA  
EN HARE NAUWKEURIGHEID



A. C. SCHUFFELEN







DE QUANTITATIEVE ANALYSE  
MET VLAMSPECTRA  
EN HARE NAUWKEURIGHEID

RIJSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2448 890 4

# DE QUANTITATIEVE ANALYSE MET VLAMSPECTRA EN HARE NAUWKEURIGHEID

## PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN  
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE  
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT,  
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS  
Dr F. H. QUIX, HOOGLEERAAR IN DE FACUL-  
TEIT DER GENEESKUNDE, VOLGENS BE-  
SLUIT VANDEN SENAAT DER UNIVERSITEIT  
TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACUL-  
TEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE  
VERDEDIGEN OP MAANDAG 1 JULI 1940,  
DES NAMIDDAGS 4 UUR DOOR

ADRIAAN CORNELIS SCHUFFELEN

GEBOREN TE EINDHOVEN (GESTEL)





*Aan mijne vrouw*



Bij het beëindigen van mijne academische studiën, zij het mij vergund mijn dank en erkentelijkheid te betuigen aan allen, die aan mijn wetenschappelijke vorming bijdroegen.

Hooggeleerde SCHOORL, hooggeachte promotor, dit geldt vooral U. De groote belangstelling, die gij voor Uw leerlingen hebt ook al zijn ze in een ander milieu werkzaam, is vele malen een steun voor mij geweest. Uw raadgevingen en aangename critiek gedurende de bewerking van mijn proefschrift, zal ik niet vergeten.

U, hoogleeraren en oud-hoogleeraren der wis- en natuurkundige faculteit, in het bijzonder U, hooggeleerde DE GRAAFF, dank ik voor de zorgen, die gij aan mijn vorming hebt willen besteden.

Hooggeleerde HUDIG, aan U is Uw leerling en medewerker zeer veel verschuldigd. Onder Uw leiding ben ik niet alleen landbouwscheikundige geworden, maar gij hebt mij ook in vele andere zaken voorgelicht. Voor de vrijheid, die gij Uw assistent bij zijn onderzoek en bij de leiding van het practicum liet, kan ik U niet dankbaar genoeg zijn.

U, hoogleeraren der Landbouwhoogeschool, bij wie ik nooit tevergeefs met moeilijkheden aanklopte, in het bijzonder U, hooggeleerde PRINS en U, hooggeleerde EDELMAN, breng ik oprechten dank.

Hooggeleerde PALLMANN, van U leerde ik de eerste beginselen der quantitative spectraalanalyse; veel van Uw onderricht zult ge in mijn proefschrift terugvinden.

Waarde collega's en oud-collega's, de tijd, dien wij samen op het laboratorium en daarbuiten doorbrachten, zal altijd in mijn herinnering blijven. Vooral de samenwerking gedurende de laatste maanden met jullie, DOMINGO, LOOSJES en DE VRIES, heb ik zeer gewaardeerd.

Het personeel van het landbouwscheikundig laboratorium dank ik voor de steeds getoonde bereidwilligheid.



## INLEIDING

### Doel en opzet van het onderzoek.

Bij het landbouwscheikundig onderzoek is het gewenscht, dat de analyse-methode behalve aan een a priori te stellen eisch van nauwkeurigheid, over eenige andere eigenschappen beschikt, welke de werkmethode beter aan het onderzoek doet aanpassen. Bij de oplossing van landbouwkundige problemen is het in de meeste gevallen noodig van grond en (of) plantenmateriaal over een groot aantal analyses te beschikken voor men een conclusie kan trekken. Bij het onderzoek van monsters uit de practijk — zooals dit voorkomt in de proefstations hier te lande en in Indië — moeten zeer vele monsters, die op het laboratorium aankomen, in betrekkelijk korten tijd afgewerkt worden. Dit geldt zoowel voor grondmonsters als voor planten- en meststofmonsters, die worden ingezonden.

In verband met de financiële draagkracht, zoowel van het laboratorium als van de eventueele cliënten, zullen snelheid en kostprijs van de bepalingen twee belangrijke factoren vormen, die mede beslissen over het al of niet uitvoeren van een onderzoek. Het zal dus gewenscht zijn, dat de toe te passen werkwijze snel en goedkoop is, terwijl het voordeelen zou bieden, indien de methode universeel was. Dan is het immers mogelijk ze door minder geschoold personeel te laten uitvoeren, wat weer een kostenbesparing met zich meebrengt.

Het is wenschelijk, dat de analyse-methode niet alleen voor macro-, maar ook voor semi-micro- en micro-onderzoek geschikt is. Bij het bestudeeren van vraagstukken omtrent de voedselopname van de plant zijn het juist de misgewassen, welke belangrijk analyse-materiaal leveren en hiervan is dikwijls maar weinig aanwezig. Bij de studie van de ionentransporten door de plant moeten kleine hoeveelheden quantitatief bepaald worden. Ook in arme gronden zijn de hoeveelheden van de te bepalen elementen niet groot, wat veel indampen vergt voor de macro-analyse.

De colorimetrie wordt in de landbouwscheikunde reeds regelmatig toegepast bij de fosfaatbepaling in den grond en soms ook in plantaardig materiaal. En inderdaad zouden goede colorimetrische bepalingen voor veel landbouwkundig onderzoek geschikt zijn. In principe zou de door BRENNER<sup>1</sup> aangegeven colorimetrische titratie hier misschien een oplossing kunnen brengen, maar de toepassing bleek volgens KARSTEN<sup>2</sup> met te groote fouten behept te zijn. Voor de bepaling van Ca, Mg, Na en

K zijn verschillende colorimetrische werkwijzen aangegeven, die echter of te omslachtig of te weinig nauwkeurig zijn (STEENKAMP<sup>3</sup>, v. D. MAREL<sup>4</sup>, KOLTHOFF<sup>5</sup>, MORGAN<sup>6</sup>, ALTEN<sup>7, 8</sup> en vele anderen).

Ook de polarografie, die ons in staat stelt mechanisch zeer snelle bepalingen te doen, is niet geschikt voor de landbouwkundig belangrijke elementen. De ontledingsspanningen van Ca, Mg, Na en K liggen zoo dicht bijeen, dat een scheiding niet goed uit te voeren is. Het is tevens waarschijnlijk, dat de polarografie nooit tot een universeele methode kan worden ontwikkeld, daar aan te veel eischen moet worden voldaan, wil de bepaling voldoende betrouwbaar zijn.

Het leek ons mogelijk, dat de spectraalanalyse (vlamspectra) hier uitkomst kon brengen en dat we in deze werkwijze een universeele methode zouden vinden, welke snel is en na de betrekkelijk hooge aanschaffingskosten goedkoop in uitvoering zou zijn. Op verschillende laboratoria wordt de quantitative spectraalanalyse reeds voor landbouwscheikundig onderzoek toegepast; vele onderzoekers staan echter sceptisch tegenover deze fysische werkwijze, zoodat een grondig onderzoek noodzakelijk is.

In deze studie hebben we nagegaan, of de spectraalanalyse een bruikbare werkmethode voor den landbouwscheikundige is en of ze inderdaad voordeelen biedt boven de methoden, die tot heden worden toegepast.

Daarom is onze belangstelling vooral uitgegaan naar haar betrouwbaarheid, want deze moet voorafgaan aan alle andere eischen, welke we aan een werkwijze willen stellen. We hebben hiervoor een onderzoek ingesteld naar de fouten van de verschillende instrumenten en hulpmiddelen, terwijl het resultaat hiervan aan stoffen met bekend gehalte werd gecontroleerd. We meenden in verband met de groote toekomstmogelijkheden hierover een uitgebreid onderzoek te moeten instellen en niet met eenige bepalingen ter contrôle van de literatuurgegevens te kunnen volstaan.

Voor de landbouwkundig zoo belangrijke elementen Na, K, Mg en Ca is de vlammethode te prefereren boven de spectraalanalyse, die van de elektrische vonk of boog gebruik maakt. Deze preferentie komt door de regelmatigheid van de vlam in vergelijking met boog of vonk en door het feit, dat de vonk, wegens het kleine vlamvolume, minder geschikt is voor de alkalimetalen. In deze studie hebben we ons daarom tot de vlamspectra beperkt.

De eisch, die de landbouwscheikundige aan zijn bepalingen ten opzichte van de toelaatbare fouten stelt, is natuurlijk afhankelijk van de doelstelling van het onderzoek. Zoo zal bij de classificatie van gronden langs chemischen weg — b.v. door middel van het zoutzure extract — de fout in de bepaling niet kleiner behoeven te zijn dan ongeveer 20 %. Ook bij de bepaling van de vruchtbaarheidsfactoren kan in de meeste gevallen met deze nauwkeurigheid worden volstaan, ofschoon men liever een betrouwbaarheid van 10 % zal vragen. In het algemeen wordt pas waarde

gehecht aan verschillen tusschen twee gronden (gewassen), indien deze grooter zijn dan 10 %. Voor het meststofonderzoek is in verband met de Codexbepalingen een fout van niet grooter dan 1% de eisch, die we stellen moeten. Voor praktische bemestingsadviezen is een fout van 5 % zeker toelaatbaar.

We willen daarom vooraf vaststellen, dat de analysefout in elk geval binnen bovengenoemde grenzen moet liggen en meer concreet aangeven, dat de fout niet meer dan ongeveer 5% mag bedragen, wil de methode geschikt zijn voor het landbouwscheikundig onderzoek. Wil ze echter ook voor het onderzoek van meststoffen gebruikt worden, dan moeten we bovengenoemden eisch opvoeren tot 1 %.

Na een algemeene bespreking van de spectraalanalyse en de diverse foutenbronnen zullen we in hoofdstuk VI de resultaten van het onderzoek naar de nauwkeurigheid van de methode bespreken. In de hoofdstukken VII en VIII zullen we deze conclusies toetsen aan een aantal praktische gevallen. In het laatste hoofdstuk, na eerst de storingen besproken te hebben, zullen we een vergelijking maken tusschen de kosten en den arbeidsduur van de spectraalanalyse en van de gewone chemische analyse.

### **Principe van de kwantitatieve spectraalanalyse.**

De toepassing van de spectraalanalyse voor de kwantitatieve analyse berust op het volgende principe:

De te onderzoeken stof wordt via den dampvorm gedissocieerd in de samenstellende elementen. Deze elementen worden daarna in aangeslagen toestand gebracht, zoodat ze licht gaan emitteren. Hiervoor wordt de stof op hooge temperatuur verhit door een vlam, een electrischen boog of een electrische vonk.

Het uitgezonden licht wordt met behulp van een spectroscop of spectrograaf gesplitst in de golflengten, waaruit het is samengesteld. Voor de kwantitatieve bepaling wordt het uitgezonden licht van een bepaalde golflengte vergeleken met de hoeveelheid licht, die door een stof met bekend gehalte onder dezelfde omstandigheden wordt geëmitteerd. Deze vergelijking kan of visueel of instrumenteel worden uitgevoerd. Daar de hoeveelheid uitgezonden licht een functie is van de concentratie van het bijbehorende element in het opwekkingsgebied (vlam, boog of vonk), is met behulp van een standaard uit de lichtemissie de concentratie van een bepaald element in de onbekende stof vast te stellen.

Willen we een vergelijking maken met de gewone analysegang bij een gewichtsanalytische bepaling, dan zouden we dit als volgt kunnen doen. Bij de gewichtsanalyse wordt de stof eerst in oplossing gebracht en neemt daar den ionentoestand aan. Eenzelfde proces vindt in de vlam plaats, waar de stof in atomen wordt gesplitst, die in aangeslagen toestand komen.



We mogen dezen toestand niet ionogeen noemen, maar ze is toch soortgelijk. Bij de gewichtsanalyse laten we het ion reageeren met een ander ion of andere stof, waarmede het een onoplosbare verbinding vormt. We maken daarbij gebruik van de verschillen in energie-inhoud tusschen de vrije ionen eenerzijds en de verbinding anderzijds. Bij de spectraalanalyse maken we gebruik van de verschillen in energie-inhoud tusschen het atoom in aangeslagen en het atoom in grondtoestand. Bij de gewichtsanalyse isoleeren we het te bepalen element door het door filtratie te scheiden van de bijmengsels. Bij de spectraalanalyse scheiden we het betreffende licht door middel van den spectroscop of spectrograaf. Het neerslag wordt na de afscheiding in een goeden weegvorm gebracht; het uitgezonden licht wordt òf op een fotografische plaat omgezet in een zwarting (meetvorm) òf in electriciteit door middel van een fotoëlectrische cel. Het neerslag wordt tenslotte gewogen, terwijl òf de zwarting van de fotografische plaat gemeten wordt òf de opgewekte fotostroom van de cel vastgesteld. Het getal, dat het gewicht van het neerslag aangeeft, is te vergelijken met den uitslag van den galvanometer, het meetinstrument bij de spectraalanalyse.

Ofschoon er tusschen de werkwijze der klassieke chemie en die der moderne spectraalanalyse wel zeer groote verschillen bestaan, komen de principieele bewerkingen, die voor een analyse noodig zijn, bij beide terug, zij het dan in een anderen vorm.

# HOOFDSTUK I

## DE METHODEN DER QUANTITATIEVE SPECTRAALANALYSE

De eerste aanwijzingen over het mogelijk nut van het emissie-spectrum bij het kwalitatief en kwantitatief chemisch onderzoek vinden we bij ALTER. Het is mogelijk, dat HERSCHEL<sup>9</sup> in 1824 reeds op het gebruik van emissie-spectra voor dit doel gewezen heeft, maar dit staat niet voldoende vast. In 1854 publiceerde ALTER<sup>9</sup> in het „American Journal of Science and Arts” een artikel onder den volgende titel: „On certain physical properties of the light produced by the combustion of different metals in the electric spark, refracted by a prism.” Hierin werden verschillende voorspellingen over de toepassing van spectra voor het chemisch onderzoek gedaan. Zijn onderzoek is echter niet verder voortgezet en waarschijnlijk onafhankelijk van hem hebben BUNSEN en KIRCHHOF<sup>10</sup> in 1860 de ontdekking gedaan, dat de verschillende metalen, als ze in de vlam gebracht worden, een specifiek licht uitzenden. Indien dit licht met behulp van een spectroscop geanalyseerd wordt, vertoont het voor elk element een of meer voor dat element specifieke spectraallijnen.

Algemeen wordt BUNSEN<sup>11</sup> als de ontdekker van de spectraalanalyse beschouwd. Hij mag dan misschien niet de eerste geweest zijn, die het belang van de spectra voor de chemie inzag, in elk geval is van zijn onderzoek de groote stimulans uitgegaan voor de toepassing van den spectroscop door de chemici.

Dat deze toepassing van het spectrum voor den analyticus een schat van mogelijkheden geopend heeft, behoeven we niet aan te toonen. De vele artikelen en overzichten, die over de spectraalanalyse verschenen zijn, spreken hier een taal, die duidelijk genoeg is. We willen alleen wijzen op de ontdekking van Cs en Rb respectievelijk in 1860 en 1861 door BUNSEN<sup>11</sup> als het eerste succes van de spectraalanalyse, een succes dat door vele andere gevolgd is. Van de bekende 91 elementen zijn er 15 met behulp van den spectroscop ontdekt (WEEKS<sup>9</sup> \*).

Al spoedig — in 1873 — volgde op het gebruik voor kwalitatief onderzoek de toepassing voor de bepaling van de kwantitatieve samenstelling van een stof<sup>63</sup>. Deze was in het begin meer semi-quantitatief dan nauwkeurig, maar toch werd hiermede de basis voor de huidige methoden gelegd.

\*) Deze elementen zijn He, Ne, A, Ga, Kr, Rb, In, Xe, Cs, Pr, Nd, Sm, Eu, Hf, Tl.

Voor een duidelijk beeld van de ontwikkeling der spectraalanalyse zou het noodig zijn zoowel de vonk- als de boog- en de vlamspectra te behandelen. Deze drie methoden, welke voor de emissie worden toegepast, hebben de werkwijze van elke methode afzonderlijk duidelijk beïnvloed en de ontwikkeling gestimuleerd. Deze uiteenzetting willen we echter hier niet geven; ons onderzoek heeft zich tot de vlamspectra beperkt en we meenen met een overzicht hiervan te kunnen volstaan. Soms zullen we echter voor een beter begrip eenige gegevens, die met de boog- of vonk-spectra verkregen zijn, moeten noemen. In hoofdstuk II bij de bespreking van het vlamspectrum kunnen we de verschillen tusschen de soorten van opwekking van het licht nader beschouwen.

De quantitative spectraalanalyse leent zich in het bijzonder als micro-methode. De hoeveelheden stof, die nog bepaald kunnen worden, zijn in de meeste gevallen uiterst gering en van de orde van  $10^{-5}$  g. Een juiste opgave van de gevoeligheid der spectraalanalytische methode is in zijn algemeenheid niet mogelijk, daar ze van verschillende omstandigheden afhankelijk is. Cum grano salis zijn de vonk en de boog als emissiebron het gevoeligste (orde  $10^{-7}$  g); de vlam heeft een lagere temperatuur en geeft daardoor minder gevoeligheid. Maar niet alleen de temperatuur, waarbij de opwekking wordt verkregen beslist, ook de eigenschappen van het metaal of de verbinding doen hun invloed gelden. De vluchtigste verbinding of het vluchtigste metaal is in kleinere concentraties aan te toonen dan de minder vluchtige stof, omdat deze laatste moeilijker in dampvorm te brengen is. Behalve deze factoren spelen ook de dissociatie-energie en de golflengte van het uit te zenden licht een rol. Voor de Na-bepaling is de spectraallijn met de golflengte 5890/96 Å te gebruiken, waarvoor minder energie noodig is dan voor de spectraallijn van 4044/47 Å van het element K; de methode is voor Na dan ook gevoeliger dan voor K. De kleinste hoeveelheden, die met de door LUNDEGÅRDH<sup>12</sup> gegeven apparatuur voor vlamspectra nog aan te toonen zijn, worden in tabel 1 weergegeven. Hierbij is uitgegaan van het feit, dat voor een bepaling minstens  $10 \text{ cm}^3$  oplossing ter beschikking moet staan.

TABEL 1.

Element	Golf- lengte in Å	$\gamma$ per $10 \text{ cm}^3$	Element	Golf- lengte in Å	$\gamma$ per $10 \text{ cm}^3$
Li	6708	0,07	Ag	3281	5
Na	5890/96	2,3	Cu	3248	3
K	4044/47	78	Mn	4031	3
Rb	4202	86	Fe	3860	56
Cs	4555	665	Co	3527	118
Mg	2852	49	Ni	3415	117
Ca	4227	4	Al	3961	2700
Sr	4607	2	Zn	3072	$33 \times 10^4$
Ba	5536	1370			

In de verschillende perioden van de ontwikkeling der spectraalanalyse zijn allerlei methoden toegepast om tot reproduceerbare spectra te komen, die voor quantitief werk noodig zijn. Zien we eenerzijds een enorm vooruitgang in de constructie van de instrumenten, die de spectraal-analyticus noodig heeft, anderzijds treffen ons de meer en meer verfijnde methoden, die toegepast worden voor de bepaling van het gehalte uit het vervaardigde spectrum.

Bij deze laatste is onderscheid te maken tusschen de principieele verschillen in de vergelijkingsmethode, die tusschen standaard en onbekende oplossing wordt toegepast en de verfijning van het instrumentarium voor de meting van de intensiteit van de spectraallijn. Toch is bij de moderne onderzoekingen niet altijd gebruik gemaakt van de meest nauwkeurige methode, daar de benoodigde instrumenten zeer kostbaar zijn.

De verschillende methoden, die toegepast worden voor het brengen van de stof in de vlam, willen we nu eerst bespreken, om daarna de methoden te behandelen, die voor de quantitative bepaling van de stof door meting van het spectrum gebruikt worden.

## A. OVER HET BRENGEN VAN DE STOF IN DE VLAM.

De brander, die voor het quantitative onderzoek gebruikt wordt, is een bunsenbrander, waaraan soms verschillende wijzigingen zijn aangebracht. Bij de bespreking van de werkmethode zullen we eenige van deze typen ontmoeten. De door ons gebruikte brander volgens LUNDEGÅRDH zullen we in hoofdstuk III uitvoerig beschrijven.

Bij de eerste toepassing van de spectraalanalyse voor kwalitatieve doeleinden was het niet noodig een mechanisme te gebruiken, dat volkomen reproduceerbaar was. Er werden toen eischen gesteld — ook nu nog wel van belang —, die voor het quantitative onderzoek niet voldoende zijn. Voor het kwalitatief gebruik is het alleen maar noodig, dat een groote hoeveelheid van de stof in de vlam wordt aangevoerd; in dat geval zal immers de methode het meest gevoelig zijn. Voor het gebruik als lichtbron werd eigenlijk dezelfde eisch gesteld; men zocht naar een lamp, die een zoo intensief mogelijk monochromatisch licht verspreide (b.v. voor de belichting van den polarimeter).

Met den noodzakelijken eisch van een regelmatigen toevoer, dien de quantitative methode stelt, werd geen rekening gehouden. Voor dezen toevoer kunnen we twee methoden noemen: den directen toevoer en dien met behulp van een verstuivingsinrichting.

### I. Directe toevoer.

Hieronder willen we noemen de methode, waarbij de stof met behulp van een platinadraad in de vlam gebracht wordt. De stof verdampst van

den platinadraad en komt als damp in het brandende gas. Voor het kwalitatieve onderzoek bewijst deze werkwijze goede diensten. Voor het kwantitatief onderzoek is ze minder geschikt. De verdamping heeft betrekkelijk snel plaats, wat tot gevolg heeft, dat de concentratie in de vlam voortdurend vermindert; een kwantitatieve meting is dan lastig.

Onder bepaalde nauwkeurig vastgestelde omstandigheden is de platinadraadmethode ook voor het bepalen van gehalten mogelijk. ROGERS<sup>13</sup> maakt hiervan gebruik voor de bepaling van kalium. Hij bepaalt den tijd, die noodig is voor de verdamping van een hoeveelheid vloeistof, welke met behulp van een platinadraad in een bunsenbrander gebracht wordt. Door een blauw schermpje wordt de violette kleur van de kaliumvlam waargenomen en de tijd vastgesteld, die noodig is voor het verdwijnen van de kleur. Door den tijd te vergelijken met dien, welke voor oplossingen van bekend gehalte noodig waren, is het ROGERS gelukt een kwantitatieve bepaling te doen.

Ook SNESSAREW<sup>14</sup> maakt van een platinadraad gebruik voor de lithiumbepaling; hij neemt het uitgezonden licht met behulp van een spectroscop waar en verdunt de oplossing, tot de spectraallijn juist niet meer zichtbaar is.

Voor het kwalitatieve onderzoek van mineraalpoeder vouwen HARTLEY en RAMAGE<sup>15</sup> dit in een aschvrij filtreerpapier en verbranden dit in de vlam van een bunsenbrander. Gedurende de verbranding wordt het uitgezonden licht spectroscopisch waargenomen.

MUNRO FOX en RAMAGE<sup>16</sup> gebruiken deze werkwijze voor de kwantitatieve bepaling van sommige elementen in dierlijke stoffen. De gedroogde preparaten worden in een filter gevouwen en verbrand. Deze verbranding geschiedt ook met filtreerpapier, dat in standaard-oplossingen gedrenkt is. Door vergelijking van de intensiteiten der spectraallijnen van de onbekende met de bekende stof, wordt de gehaltebepaling uitgevoerd.

Door MITSCHERLICH<sup>17</sup> en later ook door POSEJPAHL<sup>18</sup> wordt de stof, na in oplossing gebracht te zijn, met behulp van een uit platina of asbest vervaardigde pit opgezogen. Een einde hangt in de vlam en zorgt op die manier voor den toevoer.

Weer een andere werkwijze werd door EDER en VALENTA<sup>19</sup> toegepast. Zij gebruiken een draaiend schijfvormig netje van platina. Dit is schuin opgesteld, zoodat de eene zijde in de oplossing hangt en de andere zijde in de vlam reikt. Op deze manier meenen zij een regelmatigen toevoer te kunnen verkrijgen.

Voor het inbrengen van vaste stof in de vlam is door RUSSANOW<sup>20</sup> een methode uitgewerkt, waarbij de vaste stof met een luchtstroom in de vlam geblazen wordt.

## II. Verstuiwingsmethoden.

De methoden, waarbij de vloeistof verstoven wordt, kunnen we in de volgende vier groepen indeelen:

### *a. Chemische verstuiving.*

Bij deze methoden wordt gebruik gemaakt van het feit, dat bij gasontwikkeling uit een vloeistof steeds kleine vloeistofdruppeltjes worden meegesleurd. De oplossing, waarvan het vlamspectrum bestudeerd moet worden, wordt aangezuurd en daarna hetzij van eenige stukjes zink voorzien, hetzij behandeld met een oplossing van  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . De ontstaande nevel, die uit betrekkelijk grove druppels bestaat, wordt in de vlam geleid.

BUNSEN<sup>21</sup> paste deze methode reeds toe en leidde daarbij het lichtgas, dat voor de voeding van den brander gebruikt werd, door de Woulffsche flesch, waarin de waterstof-ontwikkeling plaats had.

BECKMANN<sup>22</sup> verbeterde deze methode door den nevel niet met het lichtgas, maar met de door den brander aangezogen lucht mede te voeren. Dit heeft een veel effectievere werking, omdat de luchtstroom veel sterker is dan de gasstroom en dus per tijdseenheid meer nevel wordt aangevoerd. BECKMANN construeerde voor dit doel een eenvoudig vat, dat op elken brander past. Ook THÖRNER<sup>23</sup> maakte van deze chemische verstuiving gebruik.

Voor kwalitatief onderzoek is de door TÖRÖK<sup>24</sup> aangegeven werkwijze zeer eenvoudig en met gewone hulpmiddelen uit te voeren. De chemische verstuiving met behulp van waterstofontwikkeling is niet toe te passen voor metalen die op het zink neerslaan (b.v. Cu); men past dan of de methode met  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  toe of men ontwikkelt zuurstof door toevoeging van perhydrol en platinazwart.

### *b. Electriche verstuiving.*

Soms wordt de electriche verstuiving als hulpmiddel toegepast. We vinden haar bij het onderzoek van HEMSALECH en DE WATTEVILLE<sup>25</sup> over de spectra van metalen. In een afgesloten ruimte worden twee electroden van het metaal gebracht; hiertusschen laat men vonken overspringen. De fijne nevel, die van het metaal ontstaat, wordt met den luchtstroom die naar den brander gaat, medegenomen. De onderzoekers merkten in 1907 op, dat de lijnen van het metaal dezelfde zijn als die van het metaalzout.

HIRSCHEL<sup>26</sup> laat vonken door een oplossing slaan en voert den nevel, die daarbij ontstaat naar de vlam.

### *c. Electrolytische verstuiving.*

Ook deze werkwijze is alleen in de kinderjaren der spectraalanalyse toegepast en nu vervangen door de mechanische verstuivingsmethoden, die we verderop zullen beschrijven. Het principe is hetzelfde als dat van de chemische verstuiving namelijk, door gasontwikkeling in de vloeistof, vloeistofdruppels mee te sleuren. In de later te beschrijven cuvet van BECKMANN<sup>21</sup> is het verstuivingsbuisje te vervangen door twee draadvormige electroden, waarmede bij stroomdoorvoer een gasontwikkeling te verkrijgen is.

RIESENFELD en WOHLER<sup>27</sup> bouwden een electrolytischen verstuiver in den schoorsteen van den brander.

Door KLEMPERER<sup>28</sup>, die verschillende manieren van verstuiven toe-paste, werd ook de electrolytische werkwijze gebruikt. Hij gebruikt de ontwikkelde waterstof en zuurstof tevens om een knalgasvlam te maken. Voor de quantitative bepalingen worden twee toestellen gebruikt, één voor de standaard-oplossing en één voor de onbekende oplossing. De lichtemissie van de beide vlammen wordt vergeleken en de onbekende oplossing zoo lang verdund, totdat de beide vlammen een spectraallijn geven van dezelfde intensiteit.

#### d. Mechanische verstuiving.

In de door BECKMANN<sup>21</sup> beschreven werkwijze wordt het primitiefste type van mechanische verstuiving toegepast. Hierbij wordt door een niet geglazuurd porcelein buisje, dat in de oplossing ligt, lucht geblazen. De luchtbelllen, die door de oplossing ontwijken, sleepen weer vloeistof mee, die in de vlam gevoerd wordt. De nevel, die ontstaat, is niet geconcentreerd en door de groote vloeistofdeeltjes ook niet erg stabiel. Het is daarom noodig den weg, die de nevel af moet leggen naar de vlam, zoo kort mogelijk te maken. BECKMANN construeerde een tangvormigen opzet voor den bunsenbrander waartusschen een cuvet geplaatst werd. In deze cuvet kwam het verstuivingsbuisje te liggen en de nevel stooft direct in de boven de cuvet samenvloeiende vlam. Van de cuvet werden door BECKMANN<sup>29</sup> verschillende vormen ontworpen, onder meer een microcuvet met een poreusen bodem, waar de lucht rechtstreeks doorgeblazen werd. Voor sterke lichtbronnen was er een andere constructie, waarbij de brander omgeven werd door een vat, waarin twee verstuivingsvatjes voorkwamen. Zoover we hebben kunnen nagaan, is voor de quantitative analyse van deze methode nooit gebruik gemaakt.

Dè verstuivingsmethode voor het quantitative onderzoek is de verstuiving met behulp van een *injector*. Deze is het eerst door GOUY<sup>30</sup> toegepast. Hij gebruikte twee elkaar nauw omsluitende buisjes. Door de ringvormige opening, die tusschen deze buisjes aanwezig is, wordt met een bepaalde snelheid lucht geblazen; deze oefent een zuigende werking uit op de opening in het middelste pijpje. Het geheel is met een kurk in den zijwand van een staanden bol bevestigd (het verstuivingsvat). Deze bol heeft beneden een opening, die door een gummislangetje met het middelste buisje verbonden is. De vloeistof, die onderzocht moet worden, bevindt zich in het verstuivingsvat en wordt door het middelste buisje aangezogen en daarna versproeid. Boven op het vat is een tweede bol aangebracht om de grove druppels op te vangen, die daarna in het verstuivingsvat terugvloeien. De nevel wordt in den brander geleid.

Soortgelijke injectoren werden gebruikt door EBERT<sup>31</sup>, ARRHENIUS<sup>32</sup>, PRINGSHEIM<sup>33</sup>, DE WATTEVILLE<sup>34</sup> en anderen.

Door LOCKYER<sup>35</sup> wordt een inhalatietoestel gebruikt, dat op hetzelfde

principe berust; de verstuiver bestaat hierbij uit twee loodrecht op elkaar geplaatste buisjes.

Ook EMDE<sup>36</sup>, RUPP<sup>37</sup>, ZAHN<sup>38</sup> en anderen gebruiken iets dergelijks. Deze verstuivers worden in een glazen vat vastgesmolten en zijn steviger dan de sproei-inrichting van GOUY.

De moderne verstuivers zijn alle van metaal (zilver, platina) of van eboniet gemaakt en daardoor minder breekbaar. Ze berusten op hetzelfde denkbeeld als de verstuiver van GOUY, maar nu heeft de toevoer van de lucht door de middelste opening plaats. We kennen het type, dat in een groot verstuivingsvat geplaatst wordt, zooals onder meer door LUNDEGÅRDH<sup>39</sup>, LOHSE<sup>40</sup>, RUSSANOW<sup>41</sup>, MILBAUER<sup>42</sup> en WAIBEL<sup>43</sup> gebruikt wordt, maar ook een kleiner type, dat onder den brander geplaatst wordt en het mogelijk maakt kleine hoeveelheden vloeistof te verstuiven. Laatstgenoemd type wordt door HEYES<sup>44</sup> en HEYES, JANSEN en RICHTER<sup>45</sup> beschreven.

Het door ons in dit onderzoek toegepaste verstuivingsvat met mechanische verstuiving volgens LUNDEGÅRDH zullen we uitvoerig in hoofdstuk III behandelen.

In het door Zeiss in den handel gebrachte toestel voor vlamfotometrisch onderzoek wordt van een inhalatie-verstuiver gebruik gemaakt. (KERTSCHER<sup>46</sup>, LEHMANN<sup>47</sup>, GIESECKE en RATHJE<sup>48</sup>).

## B. OVER DE QUANTITATIEVE METING.

De beschrijving van de quantitative bepaling moeten we in twee rubrieken indeelen. Een rubriek over de soort van vergelijking, die met de standaard-oplossing wordt toegepast, en een rubriek over de uitvoering van de meting van de intensiteit van de spectraallijn.

### I. De vergelijkingsmethoden.

De qualitative bepaling van een element met behulp van het spectrum berust op de identificatie van de spectraallijnen, die in het spectrum voorkomen. Door de ligging van de spectraallijnen in het spectrum vast te stellen, kent men de golflengte. De gevonden golflengten worden daarna met een tabel vergeleken voor de vaststelling van het element \*). Deze tabellen, die door verschillende onderzoekers zijn samengesteld, zijn in den handel. We kunnen hiervan noemen die van HARTLEY<sup>49</sup> (1884), HAGENBACH en KONEN (1905)<sup>50</sup>, POLLOK (1907)<sup>51</sup>, DE GRAMONT (1920)<sup>52</sup>, EDER en VALENTA (1924)<sup>53</sup>, KAYSER (1926)<sup>54</sup>, BARDET (1926)<sup>55</sup>, SMITH (1928)<sup>57</sup>, LÖWE (1928)<sup>58</sup> en TWYMAN (1931)<sup>59</sup>.

\*) Men kan natuurlijk ook gebruik maken van hulpspectra, die naast het onbekende spectrum worden opgenomen en de lijnen door vergelijking bepalen.



Bij het quantitative onderzoek moet echter naast de bepaling van de golflengte ook de meting van de intensiteit van de spectraallijn worden uitgevoerd. Men kiest hiervoor bij voorkeur een lijn uit, waarvan de intensiteit met de concentratie flink varieert, een zoogenaamde gevoelige spectraallijn.

Het onderzoek over de beste methode, die voor de concentratiebepaling kan worden toegepast, is bijna geheel gewijd aan de vonk- en boogspectra. Dit is een logisch gevolg van het feit, dat deze spectra uit veel meer lijnen bestaan dan het vlamspectrum, waardoor de mogelijkheden veel grooter zijn. We kunnen in navolging van VAN TONGEREN<sup>60</sup> de werkwijzen indeelen in eenige groepen en zullen hier dan diè methoden uit selecteeren, welke voor het vlamspectrum geschikt zijn. Er kunnen dan de volgende groepen onderscheiden worden:

- I. Bepaling van den verdampingstijd (pag. 12).
- II. Verdunning tot afwezigheid van de betreffende lijn (pag. 13).
- III. Tellen van het aantal aanwezige lijnen (pag. 13).
- IV. Bepaling van de „lengte” der lijnen (pag. 13).
- V. Bepaling van de intensiteit van de lijnen (pag. 14).
  - A. Bepaling van de intensiteit van één meetlijn (pag. 14).
    - a. Volgens de interpolatie-methode (pag. 14).
      1. Visueele vergelijking ( $\alpha$ ) direct, ( $\beta$ ) op een foto (pag. 15).
      2. Instrumenteele vergelijking met ( $\alpha$ ) foto-electrische cel of ( $\beta$ ) fotografische plaat en fotometer (pag. 16).
      3. Vergelijking met behulp van een sector (pag. 18).
    - b. Door vergelijking met spectrogrammen van standaardmengsels, die na een proefopname worden samengesteld (pag. 18).
  - B. Bepaling van de intensiteitsverhouding van twee meetlijnen. (pag. 19).
    - a. Vergelijking van een lijn van het onbekende element met de intensiteit van een lijn van een bekend element (pag. 19).
    - b. Met behulp van de zoogenaamde „homologe lijnenparen” (pag. 19).

Zoowel bij *a* als bij *b* kan de meting visueel of met behulp van fotografische plaat en fotometer worden uitgevoerd.
  - C. Door middel van de absolute meting zonder van standaarden gebruik te maken (pag. 20).
- VI. Vergelijking van de intensiteit met een standaard, door gebruik te maken van twee volkomen gelijke emissiebronnen (pag. 20).

I. De bepaling van den *tijd*, die noodig is voor het vervluchten van een hoeveelheid stof, als maat voor een quantitative bepaling, wordt voor het vlamspectrum toegepast door ROGERS<sup>13</sup>. We noemden hem al bij

de bespreking van de methoden, die toegepast worden voor het brengen van de stof in de vlam.

We vinden deze methode ook bij LEME<sup>61</sup> op een meer elegante en nauwkeurige wijze toegepast. LEME fotografeert het vonkspectrum, terwijl voor de fotografische plaat langzaam een spleet verplaatst wordt. De zwarting van de spectraallijn zal door de verdamping steeds kleiner worden. Heeft men voor vastgestelde omstandigheden eenmaal de afname in zwarting per tijdseenheid als functie van de concentratie gemeten, dan is door interpolatie het gehalte van de onbekende stof te bepalen. Men zet grafisch de afname van de zwarting uit tegen de concentratie en zoekt de concentratie-waarde op, die bij de gevonden afname behoort.

II. Bij deze werkwijze wordt altijd de „laatste” lijn van het element als de meetlijn gekozen. Deze lijn is de spectraallijn, welke in de grootste verdunning nog zichtbaar is. Het is zonder meer duidelijk, dat deze licht emitteert, waarvoor de kleinste energie-toevoer noodig is. Voor de kwalitatieve analyse is dit de lijn, die de grootste betekenis heeft.

Bij het kwantitatief onderzoek stelt men eerst aan standaard-oplossingen vast, bij welke concentratie deze spectraallijn juist niet meer zichtbaar is. Indien nu van de onbekende oplossing verschillende verdunningen gemaakt worden en hiervan de spectra ontworpen, dan is een benaderde concentratie-bepaling in de onbekende stof mogelijk.

Voor boog- en vonkspectra wordt van deze methode gebruik gemaakt door HARTLEY, POLLOK, LEONARD<sup>62</sup> en anderen.

Ook voor de vlamspectra is de methode toe te passen, wat onder meer gedaan is door SNESSAREW<sup>14</sup>.

III. *Telling* van het aantal aanwezige lijnen heeft voor het vlamspectrum geen betekenis. Het aantal lijnen, dat van een element wordt uitgezonden, is in de meeste gevallen zeer klein en de verschillen in concentratie voor het uitzenden van een of twee lijnen zijn veel te groot. In de vlam is de spectraallijn met een golflengte van  $5890/96 \text{ \AA}$  van Na te zien in een oplossing, die 50 maal zoo slap is als de oplossing, waarin de tweede lijn met een golflengte van  $3302/03 \text{ \AA}$  pas gaat optreden. Voor K bedraagt de verhouding in concentratie, waarbij de eerste en tweede lijn optreden 10. Zelfs voor een benaderde kwantitatieve bepaling is deze methode niet te gebruiken.

Voor het vonk- en boogspectrum met hun vele lijnen is de methode toegepast door POLLOK, LEONARD, DE GRAMONT, TWYMAN en SMITH<sup>62</sup>. Ze geeft semi-quantitatieve resultaten.

IV. Ook deze methode is alleen geschikt voor de boog- en vonkspectra. Als maat voor de concentratie doet de lengte van de lijn dienst; deze lengte ontstaat, doordat er een energieverschil is op verschillende afstanden van de elektroden. De zwarting van de lijn is het sterkst bij de elektrode en neemt dan langzaam af. Daar behalve van dezen factor de

zwarting ook afhankelijk is van de concentratie, wordt de lengte van de lijn onder vastgestelde voorwaarden een functie van deze concentratie. Daar in het vlamspectrum niet dergelijke groote energiever verschillen optreden komt de methode hiervoor niet in aanmerking.

LOCKYER<sup>63</sup> en OCCHIALINI<sup>64</sup> werkten deze werkwijze voor den boog en de vonk bij alliages uit.

V. A. a. Men kan de *intensiteit* van de spectraallijn op een of andere wijze meten en dezelfde meting uitvoeren aan een aantal standaard-spectra. Deze werkwijze komt overeen met die der tastende colorimetrie (SCHOORL<sup>65</sup>). We zoeken immers de twee intensiteiten uit, waartusschen de onbekende intensiteit ligt en uit deze interpolatie wordt de concentratie vastgesteld. De methode is zoowel op boog- en vonk- als op vlamspectra toe te passen. Voor vlamspectra zal ze echter betere resultaten geven dan voor de andere genoemde emissiebronnen. Het is voor een goede vergelijking met de standaard-oplossingen noodig, dat de emissie onder volkomen gelijke omstandigheden plaats heeft. Bij de vlamspectra zijn betrekkelijk weinig storingen te verwachten van de begeleidende elementen, terwijl juist bij het vonk- en boogspectrum de nevenstoffen een grooten invloed op de emissie of op de verdamping uitoefenen. Het bezwaar van deze werkwijze is de noodzakelijkheid steeds een vrij groot aantal standaard-oplossingen te moeten spectrografeeren, wat tijd en materiaal kost.

*De bepaling van de intensiteit van een meetlijn en toepassing van de interpolatiemethode is de meest geschikte werkwijze voor de quantitative analyse met vlamspectra.*

De bepaling van de intensiteit van de spectraallijn kan *visueel* worden uitgevoerd door een eenvoudige vergelijking van twee spectra met het oog. Hiervoor zijn twee volkomen gelijke lichtbronnen noodig; de eene werpt het uitgezonden licht direct op de spleet van den spectroscop, de andere via een totaal reflecteerend prisma. De oplossing, die aan de standaard-vlam wordt toegevoerd, moet nu zoo verdund worden, dat de lijnen van beide spectra dezelfde lichtsterkte hebben.

Deze methode, die door KLEMPERER<sup>66</sup> werd toegepast, voldeed vrij goed. Hij gebruikte een verstuiving met behulp van electrolyse, waarbij de apparaten in serie geschakeld werden, zoodat beide evenveel stroom ontvingen. De ontwijkende waterstof en zuurstof werd verbrand als knalgasvlam.

Een andere methode van visueele intensiteitsbepaling werd door BECKMANN<sup>67</sup> toegepast. Voor de kaliumbepaling werd vastgesteld hoeveel cobaltglaasjes op elkaar gelegd moesten worden voor de spleet van den spectrograaf, tot de spectraallijn van kalium niet meer waar te nemen was. Een bepaald aantal plaatjes kwam met een bepaalde concentratie overeen. Van de onbekende oplossing werd dit aantal ook vastgesteld en hieruit het gehalte berekend.

Door RUSSANOW en BODUNKOW<sup>68</sup> is een methode toegepast, die op hetzelfde principe berust; zij plaatsten voor de spleet van den collimator een wig en bepaalden den stand van deze met een speciale oplossing gevulde wig, waarbij de spectraallijn juist verdween. Aan de eigenlijke bepaling ging weer een ijking met standaard-oplossingen vooraf.

In een nog meer verfijnden vorm vinden we de visuele waarneming bij de methode van GOY<sup>69</sup> voor de kaliumbepaling in grondextracten. Hij maakt geen gebruik van een spectroscop, maar meet de intensiteit van de vlamkleur met een tredenfotometer, waarin een speciaal filter is aangebracht. Ofschoon hier het gemeten licht niet monochromatisch is, zijn de resultaten bevredigend. Een groot nadeel voor het massa-onderzoek is de vermoeiende meting met den tredenfotometer, die het niet mogelijk maakt in snel tempo veel bepalingen te doen (SCHMITT en BREITWIESER<sup>70</sup>).

Behalve de genoemde directe metingen van de intensiteit der spectraallijn, kunnen we ook een indirecte methode volgen. Hierbij wordt de spectroscop vervangen door den spectrograaf en het spectrum gefotografeerd. De zwarting van de lijnen op de fotografische plaat is een functie van de belichting dus, bij gelijke belichtingstijden, van de intensiteit van de betreffende spectraallijn. Indien op de plaat behalve de onbekende oplossing ook standaard-oplossingen worden gefotografeerd, is het mogelijk met behulp van het oog de onbekende oplossing tusschen de bekende te rangschikken en zoo de quantitative bepaling te doen. De methode is geschikt voor vonk- en boogspectra en ook voor het vlam-spectrum. Werden de bovengenoemde methoden alleen bij het vlam-spectrum toegepast, de methode, waarbij de fotografische plaat als tusschentrap wordt gebezigd, is ook voor de vonk- en boogspectra in gebruik. Dit vindt zijn verklaring in het feit, dat de lijnenrijkdom van het vonk- en het boogspectrum een directe visuele beoordeeling zeer moeilijk zoo niet onmogelijk maakt en in het feit, dat een groot gedeelte van de vonk- en booglijnen in het nabije ultraviolette gedeelte van het spectrum liggen. Bij het bestudeeren van het ultraviolette gedeelte van het spectrum is de fotografische plaat het aangewezen hulpmiddel.

Vooraf DE GRAMONT<sup>71</sup> heeft van deze methode gebruik gemaakt. Hij is een van de eersten geweest, die de methode der tastende colorimetrie in de spectraalanalyse toepaste.

In de laboratoria die over een *fotometer* beschikken, worden echter de fotografische platen bijna altijd gemeten; alleen bij een zeer snelle beoordeeling aan de natte plaat, die dan ook maar alleen bedoeld is als een oriëntatie, komt de schatting met het oog nog voor.

De grondslagen van de quantitative meting van de zwarting zullen we in de volgende rubriek behandelen en nu alleen de toepassing aangeven. Met behulp van de absolute of relatieve maat voor de zwarting is het mogelijk, deze in een getal uit te drukken. Hierdoor is het mogelijk hetzij stekkundig, hetzij grafisch, de betrekking vast te stellen, die er

tusschen de zwarting en de concentratie onder constante emissie-omstandigheden bestaat. De interpolatie van de onbekende zwarting tusschen die, welke door de standaard-oplossingen verkregen zijn, wordt nu veel nauwkeuriger. Indien de fotografische plaat een meer homogeen product en het ontwikkelen beter reproduceerbaar ware, zou men voor eens en voor al deze betrekking kunnen bepalen. Dit is echter niet het geval en het blijft om deze reden noodig, steeds standaard-oplossingen op elke fotografische plaat op te nemen.

Deze werkwijze, die het nadeel van veel standaardopnamen bezit, wordt door de volgende onderzoekers gebruikt: LUNDEGÅRDH<sup>39</sup>, WAIBEL<sup>43</sup>, MITTCHELL<sup>72</sup>, PALLMANN<sup>73</sup>, waarvan de later genoemden geheel volgens de methode van LUNDEGÅRDH werken, die deze werkwijze voor het vlamspectrum heeft uitgewerkt. Ook de door ons toegepaste methode is die van den Zweedschen onderzoeker.

Door KLEMPERER<sup>66</sup> werd in 1914 reeds een overeenkomstige werkwijze aangegeven.

Voor de vonk- en boogspectra werd de methode toegepast door DE GRAMONT<sup>71</sup> en LUNDEGÅRDH<sup>39</sup>. In tegenstelling met de vlamspectra is ze hiervoor echter verlaten en vervangen door voor deze spectra meer geschikte werkwijzen.

Voor al bij de berekening met behulp van de quantitative bepaling der zwarting is het noodig, dat men er zich van overtuigt deze meting niet nauwkeuriger uit te voeren dan het experiment toelaat. Voor de genoemde werkwijze is een eerste eisch, dat het spectrum van den standaard onder volkomen gelijke omstandigheden wordt opgenomen als dat van de onbekende oplossing. Het boog- en ook het vonkspectrum is echter niet zoo goed reproduceerbaar. De vonken springen onregelmatig over, wat niet door een betrekkelijk langen belichtingstijd kan worden gecompenseerd, omdat daarbij weer andere complicaties optreden. Alleen bij het gebruik van „dompelelectroden” volgens LUNDEGÅRDH is met gebruik van een hulpstof een behoorlijke bepaling volgens de interpolatiemethode mogelijk.

De fotografische methode heeft het niet te onderschatten voordeel, dat men na een analyse de beschikking heeft over een spectrum, dat bewaard kan worden. Het is documentatiemateriaal, dat meermalen van pas kan komen en dat ons dikwijls in staat stelt meer gegevens te verschaffen dan men oorspronkelijk wilde bepalen. We herinneren ons een geval van een Mg-bepaling in materiaal, waarvan later de kwalitatieve analyse gevraagd werd. We hadden nu niets anders te doen dan in het vroeger opgenomen spectrogram de spectraallijnen uit te meten voor de vaststelling van de elementen. In een ander geval waar we het K-gehalte bepaald hadden was ook het Mg-gehalte bij nadere studie voor ons van belang. Het materiaal was voor de verschillende analyses verbruikt en een Mg-bepaling was onmogelijk geworden. De spectra van de K-bepaling brachten hier uitkomst. Weliswaar was het niet mogelijk een nauwkeuri-

ge Mg-analyse uit deze spectra te halen — de zwartingen lagen niet in het goede gebied — maar een schatting, die voor ons onderzoek voldoende was, kon worden uitgevoerd.

Ondanks het belang van de fotografische opname van het spectrum heeft men quantitative metingen van de intensiteit der spectraallijnen uitgewerkt, waarbij de fotografische plaat gemist kan worden. Deze methode is sneller, omdat de opname van het spectrum, het ontwikkelen van de plaat en het uitmeten van de lijnen wordt vermeden. Maar ook de fotografische plaat als foutenbron is bij deze werkwijze uitgeschakeld.

De intensiteit kan men rechtstreeks meten door de spectraallijn op een fotoëlectrische cel te werpen. De spectrograaf wordt vervangen door een monochromator en het licht, dat na de instelling uit de tweede spleet valt, wordt op een fotoëlectrische cel opgevangen. De fotoëlectrische cel is verbonden met een galvanometer, die een uitslag geeft afhankelijk van de intensiteit der spectraallijn. Door eerst bij een aantal standaard-oplossingen de uitslag van den galvanometer te bepalen kan men de concentratie van de onbekende oplossing weer door interpolatie vaststellen.

Deze methode is onder meer door LUNDEGÅRDH<sup>39</sup> toegepast voor zeer snelle bepalingen.

HEYES<sup>74</sup> meet de intensiteit van de spectraallijn door een caesiumcel te verbinden met een electrometer. Bij verschillende standaard-oplossingen wordt nagegaan, hoeveel tijd er noodig is om den electrometer tot een bepaalde hoogte op te laden. Van de onbekende oplossing wordt dit ook vastgesteld en uit dezen tijd de concentratie berekend.

De toepassing van de fotoëlectrische cel is aanleiding geweest tot het ontstaan van een analysemethode, die men de vlamfotometrische analyse noemt. Bij deze werkwijze, die nauw verwant is aan de spectraalanalyse, maakt men geen gebruik van een spectroscop of monochromator, maar selecteert men het door de vlam uitgezonden licht met behulp van kleurenfilters. Tot heden heeft men haar nog alleen toegepast voor de kaliumbepaling in plantaardig materiaal en in kalimeststoffen. Het is zonder meer duidelijk, dat de toepassing van een kleurenfilter beperkingen stelt aan de te onderzoeken stof. Deze mag, als ze in de vlam gebracht wordt, geen licht uitzenden met golflengten in de nabijheid van het kaliumlicht. Aan deze voorwaarde voldoen maar enkele stoffen, die zonder een uitgebreide kwalitatieve analyse onderzocht kunnen worden. In de eerste plaats de genoemde kalimeststoffen, omdat in de groote verdunning, die voor de analyse noodig is, er geen storende invloed van de verontreinigingen te verwachten is. Ook bij het onderzoek van de NEUBAUER-plantjes \*) is, indien deze op onze normale gronden gekweekt zijn, niet te verwachten, dat storende elementen aanwezig zijn.

Voor meststofonderzoek is de methode beschreven door LEHMANN<sup>47</sup>,

---

\*) Door NEUBAUER is een methode uitgewerkt om de K-behoefte van den grond te bepalen door middel van roggeplanten.

maar naar onze meening is in de meest voorkomende gevallen de nauwkeurigheid niet groot genoeg. Voor het onderzoek van de asch, die bij de NEUBAUER-analyse verkregen wordt, geven KERTSCHER<sup>46</sup> en LEHMANN<sup>47</sup> een beschrijving. Het nieuwste nog niet in de literatuur beschreven apparaat is een combinatie van de twee voorheen door ZEISS en door SIEMENS in den handel gebrachte apparaten<sup>75</sup>.

De vlamfotometrie zal alleen in speciale gevallen een analyse-methode zijn, die bruikbaar is. Door het toepassen van verschillende filters is wel een schifting van het licht te verkrijgen, maar toch nimmer een scheiding, die zeer bepaalde golflengten isoleert. Als universeele methode zal ze wel nooit op den voorgrond komen, al kan ze in bepaalde gevallen goede diensten bewijzen aan den landbouwscheikundige.

Behalve de genoemde kwantitatieve methoden met fotoëlectrische cel of fotografische plaat en fotometer is nog een andere kwantitatieve bepaling van de intensiteit van de spectraallijn mogelijk. Deze werkwijze berust op het feit, dat er tusschen de intensiteit van het licht en de zwarting (S) op de fotografische plaat een *logarithmisch verband* bestaat. Men kan voor de spleet van den spectrograaf een *logarithmischen sector* laten draaien. Deze sector bestaat uit een metalen schijf, die door een logarithmische kromme begrensd wordt. De intensiteit van het licht, dat op de fotografische plaat valt, zal dwars op het spectrum van de eene naar de andere zijde verminderen en wel volgens een logarithmisch verband. Bij een bepaalde concentratie van de stof in het emissiecentrum zal de spectraallijn ten gevolge van de drempelwaarde der plaat een bepaalde lengte hebben. Men krijgt door het meten van de lengte van de lijn een kwantitatieve maat voor de zwarting. De uitwerking van de metingen geschiedt op een van de bovengenoemde methoden, terwijl de bepaling van de lengte met het oog of met een meetmicroscop wordt uitgevoerd.

Voor vlamspectra is de methode niet toegepast. Het is noodig een betrekkelijk lange spectraallijn op de fotografische plaat te ontwerpen, wat met de vlam niet mogelijk is. De temperatuur van de vlam is niet door de geheele brandende gasmassa gelijk, wat tot gevolg heeft, dat ook de emissie niet over een groot gebied constant is.

Voor vonk- en boogspectra werd de methode toegepast door SCHEIBE<sup>76</sup>, SCHLEICHER<sup>77</sup> en vele anderen.

WAIBEL<sup>43</sup> paste voor de vlammethode een „tredenverzwakker” toe.

V. A. b. De methode van vergelijking met standaardmengsels komt alleen in aanmerking voor de boog- en vonkspectra. Na een proefopname om een schatting te doen over de samenstelling van de stof worden mengsels van deze samenstelling gemaakt. Het spectrum, dat het meest met de onbekende stof overeenkomt, wordt uitgezocht door vergelijking der lijnen.

In een eenigszins gewijzigden vorm is deze methode door JUDD LEWIS<sup>78</sup> toegepast.

Men kan ook de werkwijze van KLEMPERER in deze groep brengen. Deze past immers een wijziging van het gehalte der standaard-oplossing toe tot de lijnen dezelfde intensiteit hebben. Voor de vlamspectra heeft deze methode minder beteekenis, daar de emissie weinig door de nevenbestanddeelen gewijzigd wordt, wat in sterker mate het geval is bij de vonk- en boogspectra.

V. B. De bepaling van de relatieve intensiteit heeft alleen beteekenis voor de vonk- en de boogspectra. Bij deze methoden wordt de *verhouding* van de zwarting van een spectraallijn van de hoofdmassa en de zwarting van een spectraallijn van de verontreiniging vastgesteld. In een aantal standaard-mengsels — in dit geval standaardlegeringen — wordt de betrekking tusschen concentratie en verhouding vastgesteld. Uit deze beschrijving blijkt reeds, dat we hier te doen hebben met de bepaling van verontreinigingen van een stof. Ze is dan ook in hoofdzaak toegepast bij het onderzoek van metalen. Hierover is zeer veel literatuur verschenen, die we hier niet zullen aanhalen. Als voornaamste auteur kan genoemd worden SCHEIBE<sup>62</sup>.

Door GERLACH en SCHWEITZER<sup>79</sup> is de methode der „*homologe lijnenparen*” ontwikkeld. Hierbij worden lijnen van de hoofdmassa en de verontreiniging opgezocht, die dezelfde intensiteit hebben. Voor verschillende concentraties zijn dergelijke lijnenparen te vinden. Bij de bepaling redeneert men dan terug; indien twee homologe lijnen dezelfde zwarting hebben, is in een tabel het gehalte van de verontreiniging op te zoeken. De homologe lijnen moeten aan bepaalde voorwaarden voldoen, maar hebben dan het groote voordeel, dat de fluctuaties in de emissiebron een betrekkelijk kleinen invloed hebben. Dit is voor de vonk- en boogspectra van veel belang. Om altijd onder dezelfde omstandigheden te werken wordt de vonk of boog met een zoogenaamd fixeeringsspaar ingesteld.

De metingen worden of visueel uitgevoerd, wat bij de methode der homologe paren vrij nauwkeurig gaat, of de intensiteiten worden met behulp van den fotometer gemeten. We zullen hier niet nader op deze methode ingaan.

Voor visuele waarneming direct aan het zichtbare deel van het spectrum is door TWYMAN<sup>82</sup> een apparatuur uitgewerkt. Door middel van een draaibaar dubbelbrekend plaatje wordt het spectrum in tweeën gedeeld en het eene deel ten opzichte van het andere zoo verschoven, dat twee lijnen van gelijke intensiteit boven elkaar komen. Op deze manier is het homologe paar, dat gelijke intensiteit heeft, zeer eenvoudig uit te zoeken. De methode wordt nog volmaakter door met een wig de sterkte gelijk te maken en den stand van de wig af te lezen. De uitwerking van de resultaten is gelijk aan die bij het gebruik van de fotografische plaat.



V. C. SCHEIBE en SCHNETTLER<sup>80</sup> hebben een *absolute methode* uitgewerkt, waarbij het niet noodig is op de fotografische plaat ook standaardoplossingen op te nemen. In een niet te groot gebied is de intensiteit van de spectraallijn recht evenredig met de concentratie. Hiervan wordt door hen gebruik gemaakt. Door eenige lijnen van de hoofdmassa te meten is het mogelijk de helling van het rechtlijnig gedeelte van de zwartingscurve te bepalen. Gaat men nu van twee lijnen van de hoofdmassa uit, die elk bij een homoloog paar hooren, dan is door een eenvoudige berekening de onbekende concentratie te vinden.

Het moet naar onze meening ook mogelijk zijn deze elegante werkwijze bij het vlamspectrum toe te passen. Jammer genoeg ontbrak ons den tijd dit vermoeden aan het experiment te toetsen. Voor het vonkspectrum is door SCHEIBE, LINSTRÖM en SCHNETTLER<sup>81</sup> in een uitvoerig onderzoek deze werkwijze onderzocht.

VI. De methode van de vergelijking van twee stoffen, die door twee volkomen gelijke tegelijkertijd werkende emissiebronnen worden aangeslagen, wordt door BARRAT<sup>62</sup> toegepast bij het vonkspectrum.

Ook hier zouden we de reeds genoemde methode van KLEMPERER kunnen noemen.

## II. De meting van de intensiteit van de spectraallijn.

Over de quantitative meting van de intensiteit van de spectraallijn hebben we reeds medegedeeld, dat deze of met de fotoëlectrische cel rechtstreeks kan geschieden of op een indirecte wijze door middel van de fotografische plaat en den fotometer \*). De meting met de fotoëlectrische cel is in principe zeer eenvoudig. Het licht van de spectraallijn laten we op de cel vallen en we meten, eventueel na versterking, met behulp van een galvanometer den fotostroom, die door het op de cel vallende licht is opgewekt. De uitslag van den galvanometer is een directe maat voor de intensiteit, indien we de standaardoplossingen op dezelfde manier meten. Wij willen op deze methode, die door ons niet is toegepast, niet verder ingaan maar liever de meting met de fotografische plaat behandelen.

In den spectrograaf wordt op de plaat een beeld van de spleet geworpen. De belichting van de plaat zal op die plaats een ontleding veroorzaken van het AgBr en (of) AgJ. Deze ontleding wordt bij het ontwikkelen voortgezet en het resultaat is een laagje metallisch zilver dat ter plaatse is afgezet.

Hoe sterker de belichting, hoe meer zilver er wordt afgezet. We zien dit als een zwart streepje, dat een van den belichtingstijd afhankelijke „sterkte” heeft. Deze „sterkte” wordt in de fotometrie gemeten als de

\*) De meting met bolometer, thermozuil en andere laten we buiten beschouwing.

zwarting en aangegeven met het symbool  $S$ , gedefinieerd door<sup>83</sup>:

$$S = \log \frac{I_0}{I}$$

Hierin is  $I_0$  de door een hulplichtbron (fotometerlampje) op de plaat geworpen lichtsterkte,  $I$  de lichtsterkte, die door het negatief doorgelaten wordt.

Soms gebruikt men in plaats van de grootheid  $S$  de grootheid  $D$ , die gedefinieerd is door:

$$D = \frac{I}{I_0}$$

De betrekking, die er bestaat tusschen de belichting van de fotografische plaat en de zwarting, is door SCHWARZSCHILD in een formule vastgelegd.

Voor het meten van zwartingen wordt gebruik gemaakt van een micro-fotometer.

Het principe van den fotometer kunnen we als volgt omschrijven. Door middel van een lichtbron (gloeilampje) wordt een lichtbundel op de gefotografeerde spectraallijn geworpen. De lijn wordt op een thermoelement of fotoëlectrische cel afgebeeld, die het licht, dat dóór de spectraallijn valt opvangt. De opgewekte thermo- of fotostroom wordt met een galvanometer gemeten.

We kennen verschillende fotometers, die voor de meting van de zwarting der spectraallijnen geconstrueerd zijn, waarvan we de volgende willen noemen.

DOBSON<sup>84</sup> construeerde een fotometer met een fotoëlectrische cel, waarbij de lichtbron alterneerend door de te onderzoeken plaat en een verzwakkingswig valt. Door instelling van de wig, zoodanig dat de galvanometer niet meer uitslaat, is de zwarting vast te stellen.

V. HALBAN en SIEDENTOPF<sup>84</sup> werkten een fotometer uit met twee fotoëlectrische cellen en een verzwakkingswig.

TOY<sup>84</sup> gebruikte een dergelijk apparaat met seleencellen.

De genoemde apparaten zijn echter minder geschikt voor het opmeten van de zwarting der spectraallijnen; hiervoor worden de micro-fotometers gebruikt.

KOCH<sup>84</sup> stelde een dergelijken fotometer samen, die later door Goos<sup>84</sup> verbeterd werd. Het meetinstrument was ook hier de fotoëlectrische cel. Ook door de firma ZEISS wordt een met een fotoëlectrische cel uitgeruste micro-fotometer in den handel gebracht. Deze is niet vol-automatisch zooals de beide vorige, maar de uitslag van den galvanometer wordt op een schaal met verdeling afgelezen. Voor de quantitative spectraalanalyse, die volgens de interpolatie-methode werkt, is het niet noodig het geheele spectrum door te meten. Het is bij deze bepalingsmethodiek het gemakkelijkst een bepaalde lijn achtereenvolgens in de

verschillende spectra uit te meten. De door ZEISS vervaardigde fotometer is hier zeer geschikt voor.

Ook de fotometer van LUNDEGÅRDH<sup>12, 85</sup> is speciaal voor het uitmeten van vlamspectra geschikt. Door een vernuftig aangebracht mechaniek is de verstelling van de fotografische plaat op het volgende spectrum een zeer eenvoudige handgreep geworden. In hoofdstuk III zullen we den door ons toegepaste fotometer van LUNDEGÅRDH uitvoerig beschrijven.

SCHEIBE<sup>62</sup> en anderen hebben fotometers ontworpen, die zeer veel op die van ZEISS gelijken, echter met een thermo-element zijn uitgerust voor de meting van het doervallende licht. Ook de door ons gebruikte meter is een thermoëlectrische.

MOLL heeft een zeer nauwkeurige micro-fotometer \*) geconstrueerd, die echter zeer kostbaar is. Ook in dezen fotometer geschiedt de meting van de zwarting met een thermo-element.

Volgens MOLL<sup>73</sup> is de fotoëlectrische cel weliswaar gevoeliger dan het thermo-element, maar ze is ook aan veel meer storingen onderhevig. De onnauwkeurigheid van het thermo-element ligt op een veel lager niveau dan de andere fouten, die bij de spectraalanalyse gemaakt worden. Het thermo-element is dan ook zeer goed bruikbaar als meetinstrument.

v. ANGERER<sup>62</sup> heeft een fotometer geconstrueerd die geheel automatisch is en waarbij de opladingssnelheid van een electrometer geregistreerd wordt. Deze snelheid is evenredig met de intensiteit van het opvallende licht.

---

\*) Vervaardigd door Kipp en Zn te Delft.

## HOOFDSTUK II

### HET VLAMSPECTRUM

De bespreking van het vlamspectrum zullen we in drie deelen splitsen. Na een algemeene beschouwing (I) zullen we een bespreking over de energieën (II) geven om te sluiten met de hieruit voortkomende consequenties over de gevoeligheid en bruikbaarheid van het vlamspectrum voor de verschillende elementen (III).

#### I. Algemeene beschouwing.

Bij de eerste toepassingen van de spectraalanalyse door de analytici werd gebruik gemaakt van lichtgas, dat in een bunsenbrander verbrand werd. De temperatuur van dit gas-lucht-mengsel is betrekkelijk laag en bedraagt volgens ZAHN<sup>38</sup> 1700 °K. Deze temperatuur geldt voor de omstandigheden, waaronder hij zijn experimenten uitvoerde. We kunnen haar bij benadering voor de temperatuur van de oude gasvlammen aannemen.

Hoe hooger echter de temperatuur van de vlam is, hoe gevoeliger de analysemethode zal zijn. Men heeft daarom naar betere verbrandingsgassen gezocht, die meer geschikt voor de spectraalanalyse zijn. Van verschillende mengsels werd daarom zoowel met lucht als met zuurstof nagegaan, wat de beste resultaten gaf. In een tamelijk recent onderzoek heeft WAIBEL<sup>86</sup> de resultaten met eenige soorten vlammen medegedeeld. Volgens hem zijn de lichtgas-lucht- en lichtgas-zuurstof-vlam ongeschikt voor de quantitative analyse. De acetyleen-zuurstof-vlam is niet te gebruiken, doordat in het spectrum vele banden optreden, die het uitmeten van het spectrum lastig maken. De waterstof-zuurstof-vlam zou goed te gebruiken zijn, als de storende verontreiniging van de waterstof met ijzer niet aanwezig was. Door deze verontreiniging bevat het spectrum altijd ijzerlijnen, waardoor de ijzerbepaling onmogelijk is geworden.

WAIBEL komt tot de conclusie, dat de acetyleen-lucht-vlam het beste is voor het spectraalanalytisch onderzoek, daar zij een spectrum heeft met bijna geen banden. Een ander voordeel is de zuiverheid van het handels-acetyleen. Bovendien is voor deze vlam een groote luchttoevoer voor de verbranding noodig en wordt daardoor de door de lucht verstooven nevel in groote hoeveelheden aan de vlam geleverd.

Wij hebben in navolging van LUNDEGÅRDH ook de acetyleen-lucht-

vlam toegepast. De temperatuur van deze vlam bedraagt volgens SCHEIBE<sup>62</sup> 3000 °C, terwijl LUNDEGÅRDH<sup>87</sup> ongeveer 2000 °C opgeeft. RIBAUD<sup>88</sup> berekent de temperatuur van de acetyleen-lucht-vlam op 2210 °C. Men kan echter moeilijk over de temperatuur van de vlam spreken, daar ze voor elk gebied anders is. Voor de zuurstof-acetyleen-vlam werd dit verloop van de temperatuur onderzocht door HENNING en TINGWALDT<sup>89</sup>. We mogen een soortgelijk verloop bij de acetyleen-lucht-vlam aannemen. Behalve van deze begrenzing is de temperatuur ook afhankelijk van de verhouding gas en lucht en van de snelheid van toevoer van deze beide. Een juist getal kunnen we niet aangeven; we mogen echter bovengenoemde waarden als grenzen aannemen.

Bij het ontwerpen van een spectrum van een metaal, dat in de vlam gebracht wordt, maken we van een bepaald gedeelte van de vlam gebruik. Indien we de indeeling van BUNSEN gebruiken, dan kunnen we dit aangeven als de bovenste reductieruimte. Deze ligt boven de kern in den mantel van de vlam. Reeds door GOUY<sup>30</sup> en PRINGSHEIM<sup>90</sup> is erop gewezen, dat voor een goed lichten van de vlam deze reduceerend moet zijn, wat later door MEUNIER<sup>91</sup> bevestigd werd. We komen hier later nader op terug, willen nu alleen maar opmerken, dat LUNDEGÅRDH<sup>85</sup> de verbranding van het acetyleen niet volledig laat verlopen en slechts 60 % van de benodigde lucht toevoert.

We wezen reeds op het feit, dat het acetyleen-zuurstof-mengsel een spectrum met te veel lijnen leverde; we moeten nu dan nagaan, hoe dit met het acetyleen-lucht-mengsel is. Hierbij zullen we het spectrum van de kern en dat van den mantel beschouwen.

Het spectrum van den mantel van de vlam in de bovenste reductieruimte bevat zeer weinig banden. We vinden een zeer sterke waterband, die van ongeveer 3060 Å naar het roode gebied loopt. Een tweede band wordt gevonden met een golflengte van 4313 Å. De andere banden zijn zeer zwak en geven practisch een gelijkmatige zwarting over het geheele spectrum. In figuur 1 is de zwarting van een spectrum weergegeven, waarbij als maat voor deze zwarting de uitslag van den aan den fotometer verbonden galvanometer dienst doet. Behalve de sterk inspringende dalen van de metaallijnen is de zwarting regelmatig. In figuur 3 is een afdruk weergegeven van een spectrum, dat over een grooter gebied van de vlam werd opgenomen; we zien hierin de regelmaat van het spectrum van den mantel van de vlam en de banden, die in de kern optreden.

Deze banden in de kern liggen op ongeveer 2800, 3060, 3875, 3895, 4330, 4336, 4750, 5560 en 6100 Å. Een gedeelte hiervan behoort bij het SWAN-spectrum (de golflengten gelegen tusschen 4330 en 6100 Å). Uit deze opsomming blijkt reeds, dat de kern van de vlam minder geschikt is als emissiebron voor de metalen dan de mantel.

We willen nu eerst nagaan, wat er met een oplossing gebeurt, als deze

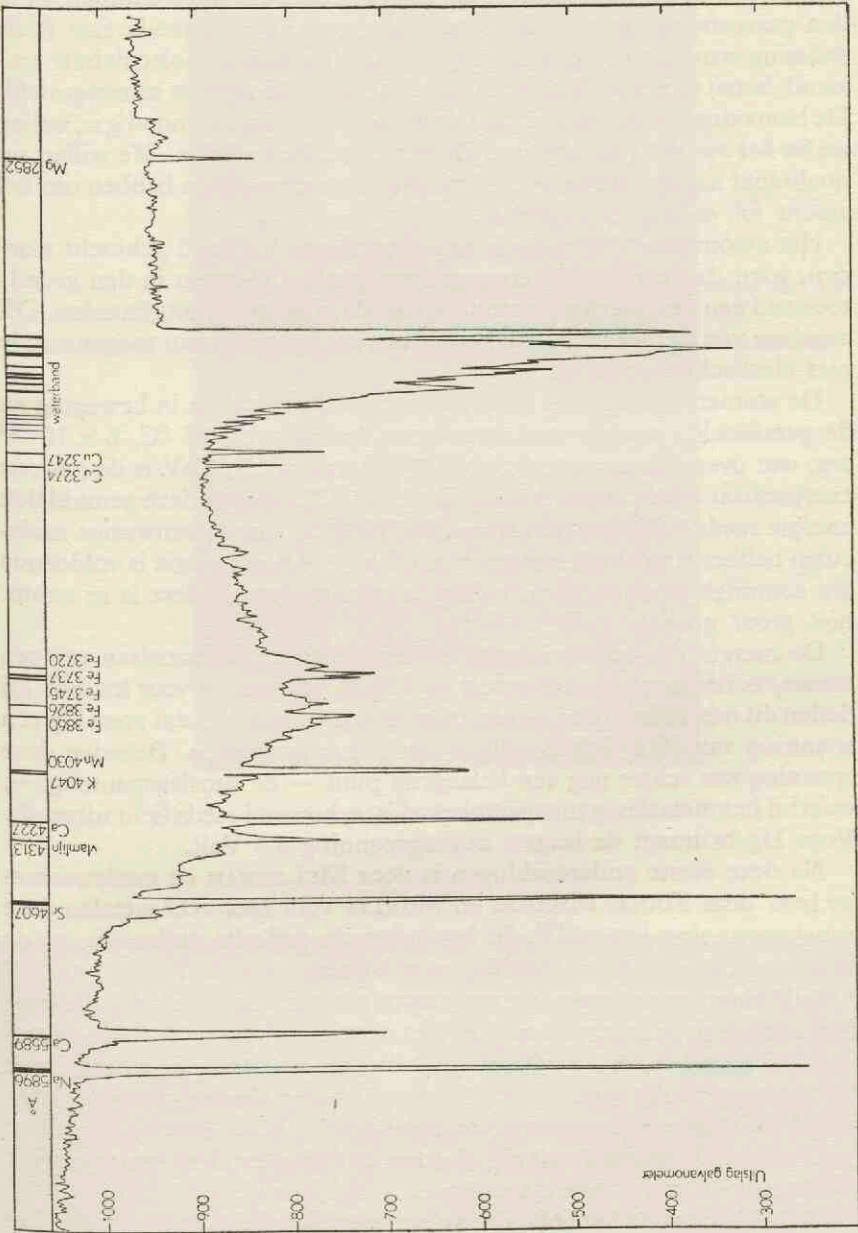


Fig. 1.

in de brandende vlam wordt gebracht. Het eerste proces, dat zich zal afspelen, is de verdamping van het water. De stof, die dan in vasten toestand aanwezig is, zal nu door de hooge temperatuur verdampen en in den gasvormigen aggregatietoestand overgaan. De volgende fase is de splitsing van het molecuulaggregaat, hetzij via den moleculairen toestand, hetzij direct in de atomen, waaruit de verbinding is samengesteld. De benodigde energie, die voor de genoemde processen noodig is, zullen we in het tweede gedeelte van dit hoofdstuk behandelen. We willen nu kwalitatief nagaan, welke veranderingen er moeten plaats hebben om het atoom tot emissie te brengen.

Het atoom moet hiervoor in een aangeslagen toestand gebracht worden, want dan zal bij het terugspringen van het electron in den grondtoestand een energiewinst optreden, die als licht wordt uitgezonden. Dit aanslaan van de atomen is een gevolg van het optreden van zoogenaamde niet elastische botsingen.

De atomen zijn volgens de kinetische gastheorie allen in beweging en de gemiddelde energie van een atoom bedraagt bij 17 °C,  $6 \times 10^{-14}$  erg, wat overeenkomt met  $3,8 \times 10^{-2}$  electronvolt; de eV is de gewone energiemaat bij de atoomtheorie. Bij 1700 °C bedraagt deze gemiddelde energie reeds 0,25 electronvolt en  $3 \times 10^{-5} \%$  van de aanwezige moleculen hebben dan al een energie van 2,5 eV<sup>92</sup>. Deze energie is voldoende om sommige atoomsoorten te doen aanslaan; voor andere is ze echter niet groot genoeg.

De energie, die noodig is voor het ioniseeren en het aanslaan van een atoom, is het eerst door FRANCK en HERTZ vastgesteld voor kwik<sup>93</sup>. Zij deden dit met behulp van de electronenstoot en vonden, dat voor Hg een spanning van 10,4 Volt noodig is om het te ioniseeren. Beneden deze spanning was echter nog een belangrijk punt — de aanslagspanning —, waarbij het metaal nog niet geïoniseerd is, echter wel reeds licht uitzendt. Voor Hg bedraagt de laagste aanslagspanning 4,9 Volt.

Na deze eerste onderzoeken is door McLENNAN en medewerkers en later door FOOTE, MEGGERS en MOHLER voor zeer veel metalen deze aanslagspanning bepaald<sup>93</sup>. In het volgende gedeelte zullen we op de waarden, die gevonden werden, terugkomen.

Is de kinetische energie van een atoom grooter dan de arbeid, die voor den aanslag noodig is, dan zal een niet elastische botsing kunnen optreden. Bij deze botsing wordt een gedeelte van de bewegingsenergie van het atoom gebruikt voor de verplaatsing van een electron (het valentie-electron) naar een energierijkere baan.

Zoals reeds gezegd, valt dit electron onder uitzending van specifiek licht terug in een anderen toestand.

De golflengte van het licht, dat geëmitteerd wordt, is bepaald door het energieverval tusschen beide toestanden, waartusschen het electron versprongen is, en wel volgens de formule:

$$E_1 - E_2 = h \cdot \nu$$

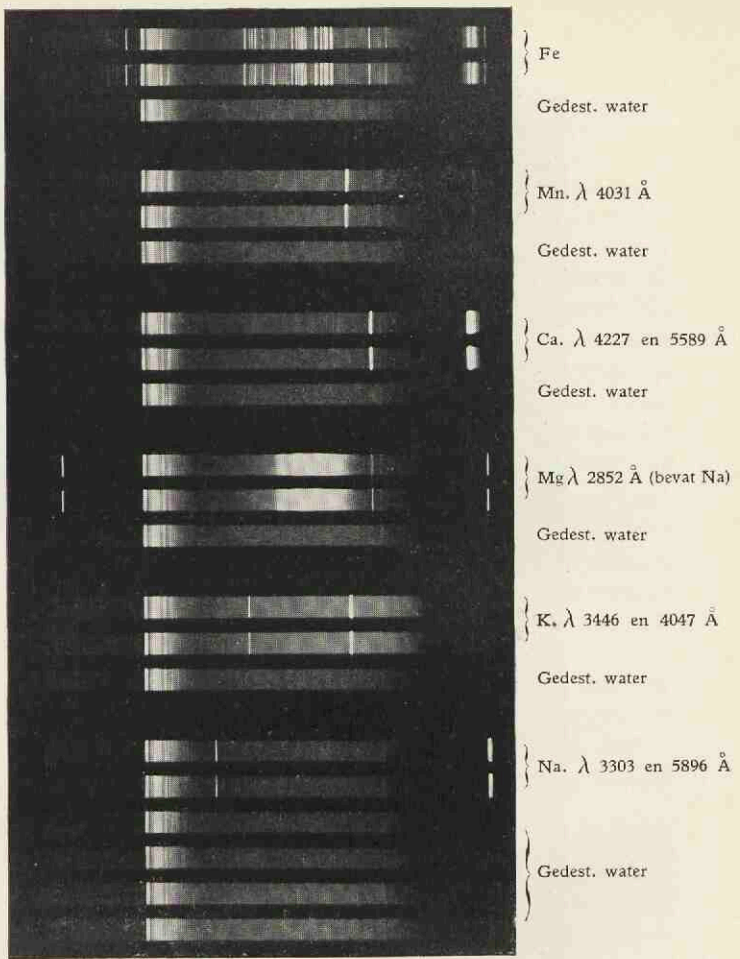


Fig. 2. Vlamspectra van Fe, Mn, Ca, Mg, K en Na.

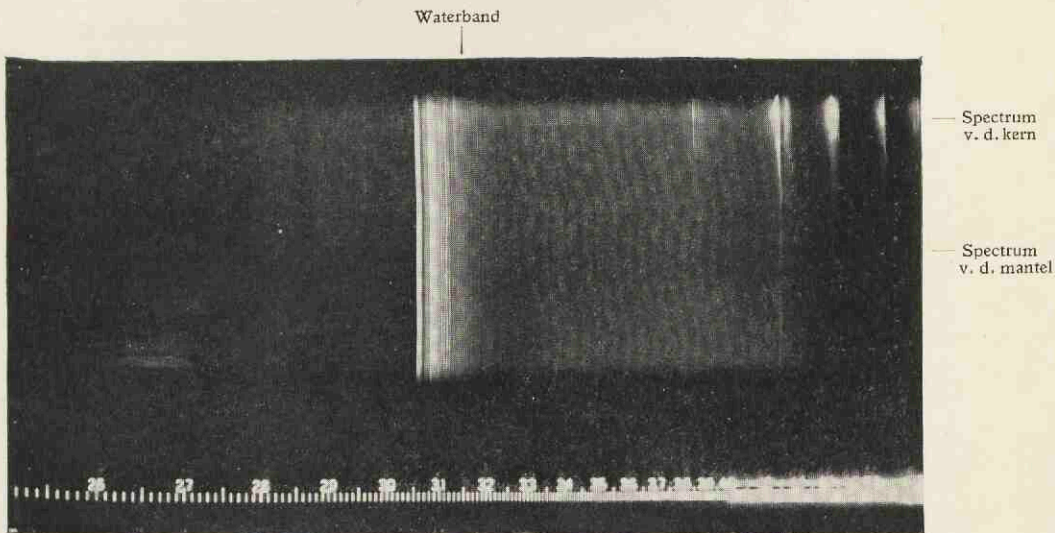


Fig. 3. Spectrum van kern en mantel van de acetyleen-lucht-vlam.





a

b

c

d

Fig. 4. Vorm van de vlam in verband met lucht- en gasdruk.

	gasdruk in cm water	luchtdruk in at
a.	25,0	8,3
b.	25,0	7,1
c.	27,0	8,3
d.	27,0	7,1

waarin  $E_1$  en  $E_2$  de beide energieniveau's zijn,  $h$  de constante van PLANCK en  $\nu$  de frequentie van het uitgezonden licht is.

## II. Beschouwingen over de verschillende energieën.

Bij de beschouwingen omtrent de energieën moeten we ons eerst afvragen hoe groot de energie is, die de vlam per tijds-eenheid levert. We zullen hier alleen grenzen kunnen aangeven, waartusschen dat vermogen zal liggen. De verbranding is niet volledig en de toevoer van zuurstof aan den mantel van de vlam door het aanzuigen van lucht buiten den brander kunnen we niet schatten, laat staan nauwkeurig aangeven. We berekenen voor een volledige verbranding van de toegevoerde acetyleen een warmteontwikkeling van 11500 calorieën per minuut. Bij een onvolledige verbranding, waarbij we aannemen dat alle toegevoerde zuurstof verbruikt wordt en de overmaat acetyleen als zoodanig de vlam verlaat, wordt dit 7950 calorieën per minuut \*). Als we een gemiddelde waarde willen aannemen, dan kunnen we deze stellen op 10.000 calorieën per minuut.

Voor het verdampen van het water in de vlam zijn noodig bij een toevoer van 200 mg per minuut (zie pag. 95) ten eerste de warmte om het water van kamertemperatuur (20 °C) op 100 °C te brengen en ten tweede de verdampingswarmte van dit water. Deze bedragen respectievelijk 16 en 108 calorieën.

De energie, noodig voor de scheiding van het water van de vaste fase, is bij de in de spectraalanalyse toegepaste concentraties te verwaarloozen. Indien we uitgaan van 0,0001 molair NaCl of AlCl<sub>3</sub>, dan is hiervoor per minuut noodig respectievelijk 0,00002 en 0,0008 cal. Dit heeft, als we de energie beschouwen, die noodig is voor de verdamping van het water, niets te beteekenen.

Van de door de vlam geleverde energie is dus ongeveer 1 % noodig voor het omzetten van de oplossing in de vaste fase.

In bovenstaande beschouwing hebben we niet gesproken over de temperatuur van de vlam; het is zonder meer duidelijk, dat deze voor de verdamping van het water hoog genoeg is. Bij de omzetting van de vaste fase in den dampvorm willen we dit echter niet nalaten. We zullen toch eerst moeten nagaan of de betreffende stof bij de temperatuur van de vlam een zoodanige dampspanning heeft, dat voldoende damp geleverd kan worden voor de splitsing in atomen.

In het algemeen zullen we bij de spectraalanalyse uitgaan van eenvoudige verbindingen. Het zijn oplossingen van chloriden, nitraten, carbonaten, sulfaten, fosfaten of hydroxyden, die gebruikt worden. Het is niet noodig van al deze verbindingen de dampspanning bij de temperatuur van de vlam na te gaan, want verschillende van deze stoffen zijn al bij een

\*) We voeren  $\pm 70$  % van de voor volledige verbranding benodigde zuurstof toe.

lagere temperatuur niet meer stabiel en zullen niet in de vlam blijven bestaan.

De meeste nitraten ontleden bij gloeien tot oxyden; alleen de alkalinitraten geven de overeenkomstige nitrieten. In de reductieruimte bij de hoge temperatuur van de acetyleen-lucht-vlam zullen ze echter of oxyden of metalen vormen. De carbonaten ontleden ook bij een temperatuur, die veel lager ligt dan die van de toegepaste vlam, tot oxyden. Verschillende sulfaten worden beneden 1000 °C ook in oxyden omgezet (WOHLER en FLICK<sup>94</sup>), andere zijn weer bestendiger. De fosfaten worden meestal omgezet in metafosfaten. De hydroxyden gaan bij de vlamtemperatuur over in oxyden.

Practisch vinden we in de vlam dus chloriden, oxyden en eventueel metafosfaten of andere fosforverbindingen.

In de volgende tabel zijn de kook- en smeltpunten van eenige voor ons belangrijke verbindingen in °C vermeld (tabel 2).

TABEL 2<sup>95</sup>.

Element	Chloride		Oxyde	
	Smeltpunt	Kookpunt	Smeltpunt	Kookpunt
Li.....	603—613	1337—1382	(1570)	vl > 800
Be .....	405	488	2530 ± 30	± 3900
Na .....	800	1440; 1490	r.gl.h.	—
Mg .....	712—718	± 1410	2800 ± 13	—
Al.....	laag	160	2045 ± 25	2980 ± 60
K .....	770—776	1411—1417	r.gl.h.	—
Ca .....	774—782	> 1600	± 2570	2850
Cr (3w) .....	(> 350)	(± 1300)	2275 ± 25	—
Mn (2w) .....	650	—	1785	—
Fe (3w) .....	302—307	± 315	(1550—1590)	—
Co (2w) .....	735 ± 7	1049	1810	(> 2360)
Ni .....	Subl. z. sm.	970	1990	—
Cu .....	773?	± 1000	1200—1220	—
Zn .....	365	verdampt bij kam.temp.	1370—1400	± 2350
Rb .....	± 720	1385	—	—
Sr.....	(860—874)	(1250)	2430; 3000	subl.
Ag .....	450—460	± 1500	—	—
Cd .....	562—578	861—964	(> 900—1000)	—
Cs .....	638—645	1289—1303 (subl.)	—	—
Ba .....	955—962	1560	1923	subl. vac.
Tl (1w) .....	426—450	720; 806	> 870	—
Pb (2w) .....	495—501	954	880	1470

Bij tusschen haakjes geplaatste cijfers treedt bij die temperatuur ontleding op. (t) beteekent begin van ontleding bij t.

Van de meeste dezer stoffen ligt het kookpunt lager dan de temperatuur van de vlam. Echter, van de stoffen, die bij een veel hogere temperatuur koken, is de dampspanning groot genoeg om voldoende damp te leveren. Indien we een oplossing van een concentratie van 0,001 molair verstuiven, dan komt er per minuut  $2 \times 10^{-4} \times 10^{-3}$  g mol in de vlam. Deze is verdeeld over 8 liter lucht-gas-mengsel; hieruit berekenen we een concentratie van  $2,5 \times 10^{-6}$  mol per liter. De spanning van den damp zal, indien deze stof geheel verdampt,  $6 \times 10^{-7}$  atmosfeer bedragen. Bij 2000 °C is de dampspanning van CaO  $3 \times 10^{-4}$  at<sup>96</sup> en voor die van Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berekenen we bij deze temperatuur een dampspanning van  $10^{-1}$  at<sup>97</sup> \*).

We meenen te mogen aannemen, dat de stoffen, die geen zeer hoog kookpunt bezitten, allen voldoende in de vlam tot damp kunnen overgaan.

Hiervoor is echter nog een tweede factor van belang en wel de vraag, of de vlam voldoende energie kan leveren in den korten tijd, die de stof in het vlamvolume verblijft. Om dezen tijd te berekenen, moeten we nagaan welk gedeelte het vlamvolume bedraagt van de per minuut toegevoerde hoeveelheid gas. De gas- en luchttoevoer, die in hoofdstuk V besproken wordt, bedraagt per minuut 8 liter; het vlamvolume bepaalden we door een fotografie van de vlam uit te meten, dit bedroeg 40 cm<sup>3</sup>. De aan de vlam toegevoerde nevel verblijft dus, indien we de temperatuursverhoging in rekening brengen,  $\pm 0,03$  seconden in de vlam.

Omdat we alles per minuut uitrekenen, is het gemakkelijker ook hier met deze tijdseenheid te rekenen en kunnen we een toevoer van 200 mg oplossing per minuut aannemen, waarmede we dan verder werken. Indien we voor twee grensgevallen uitrekenen, hoe groot de hoeveelheid stof is, die in de vlam komt, dan kunnen we hiervoor de zwakste en de sterkste oplossing van de standaardreeks nemen. Deze hebben een concentratie van ongeveer 0,0008 en 0,022 normaal wat overeenkomt met 0,16  $\gamma$ -aeq en 4,4  $\gamma$ -aeq per 200 mg oplossing. De normaliteit van de vlam berekenen we met deze gegevens op respectievelijk  $2 \times 10^{-9}$  n en  $5 \times 10^{-8}$  n. We willen hier even bij opmerken, dat dit de hoeveelheden zijn, die eigenlijk aangetoond of quantitatief bepaald worden.

Doordat de hoeveelheid stof in de vlam zoo klein is, kunnen we de energie, die voor de verdamping hiervan noodig is, verwaarloozen. Ook de arbeid, die we moeten verrichten voor de splitsing van de verbinding in de elementen, is zeer klein. We willen dit met een paar voorbeelden aantonen.

Indien we een verbinding in zijn elementen ontleden, dan moeten we daarvoor een energie toevoeren, die we bij benadering gelijk kunnen stellen aan de vormingswarmte. Deze vormingswarmte wordt meestal gegeven als de energie, die vrijkomt als de elementen op kamertempe-

\*)  $\log_{10} P_m = \frac{-0,05223 \times 540000}{T} + 14,22.$

ratuur bijeenkomen en een verbinding vormen, die weer de kamertemperatuur heeft. Voor ons doel moeten we daar nog bij optellen de energie, die noodig is om het metaal in dampvorm te brengen. Rekenen we dit voor een paar verbindingen uit, dan vinden we per g/mol voor NaCl, MgCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectievelijk 123, 221, 267 en 505 kcal, waarbij we het NaCl gesplitst denken in Na en Cl atomen, het MgCO<sub>3</sub> in Mg, O<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub>, het CaSO<sub>4</sub> in Ca, O<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub> en het Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Al en O<sub>3</sub>. De arbeid, die noodig is voor het verdampen van het metaal, is tevens in rekening gebracht. Nemen we een voor de spectraalanalyse absurd hoge concentratie van een 1 molaire oplossing, dan komen we tot een toevoer van 0,2 mg/mol per minuut. De energie, die noodig is om deze hoeveelheid stof via den dampvorm in den atoomtoestand te brengen, is dan voor NaCl, MgCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectievelijk 25, 44, 56 en 101 cal. Zelfs dit is maar een klein gedeelte van de energie, die door de vlam geleverd wordt; bij de gebruikelijke lage concentraties mogen we aannemen, dat de vlam steeds in staat is de energie die voor het verdampen en de splitsing noodig is te leveren \*).

Als er inderdaad veel warmte van de vlam voor bovengenoemde omzettingen noodig was, dan zou de temperatuur van de vlam door het invoeren van den nevel moeten dalen en wel steeds meer, bij een hogere concentratie van den nevel. Dat dit niet het geval is bevestigde ZAHN<sup>38</sup> experimenteel, door met behulp van een thermo-element de temperatuur van een lichtgas-lucht-vlam te meten bij toevoer van gedestilleerd water en van verschillende oplossingen. De uitslag van den aan het thermoelement verbonden galvanometer bleek constant te zijn.

De volgende arbeid, die de vlam moet verrichten voor het licht uitgezonden kan worden, is de energie noodig voor het aanslaan van de atomen. We beschreven reeds, dat deze uit de kinetische energie der atomen gewonnen moet worden.

De kleinste hoeveelheid arbeid is noodig voor de uitzending van het licht met een golflengte, die overeenkomt met de „laatste” spectraallijn (raie ultime, ultimate line, laatste Linie). De energie, die hiervoor noodig is, kunnen we berekenen met de volgende formules<sup>93</sup>:

$$h \cdot \frac{c}{\lambda} = e \cdot V \quad \text{of}$$

$$V \cdot \lambda = 12345,$$

waarin h de constante van PLANCK is, c de voortplantingssnelheid van het licht, e de lading van een electron, V het potentiaalverschil,  $\lambda$  de golflengte van het licht. In de tweede formule is V in Volt en  $\lambda$  in Å uitgedrukt. Voeren we deze berekening voor een aantal elementen uit, dan vinden we de waarden, die in tabel 3 zijn samengevat.

\*) Ook de tijd, die de stof in de vlam verblijft, is waarschijnlijk lang genoeg om deze omzetting te doen plaats hebben.

TABEL 3<sup>98</sup>.

Atoom- nummer	Element	Golfengte laatste lijn	Aanslag- spanning	Gevoeligheid (molariteit opl.)
1	H	1216 Å	10,2* eV	niet aant.
2	He	584 "	21,1* "	niet aant.
3	Li	6708 "	1,8* "	$1 \times 10^{-6}$
4	Be	2349 "	5,3* "	niet aant.
5	B	2498 "	4,9* "	niet aant.
6	C	1657 "	7,6† "	niet aant.
7	N	1201 "	10,3† "	niet aant.
8	O	1302 "	9,5† "	niet aant.
9	F	955 "	12,9 "	niet aant.
10	Ne	736 "	16,8† "	niet aant.
11	Na	5896 "	2,1* "	$11 \times 10^{-5}$
		3303 "	3,8* "	$5 \times 10^{-4}$
		2852 "	4,3* "	$5 \times 10^{-1}$
12	Mg	4571 "	2,7* "	?
		2852 "	4,3* "	$2 \times 10^{-4}$
13	Al	3962 "	3,1* "	$5 \times 10^{-3}$
14	Si	2524 "	4,9† "	niet aant.
15	P	1788 "	6,9† "	niet aant.
16	S	1807 "	6,8† "	niet aant.
17	Cl	1347 "	9,2† "	niet aant.
18	A	1048 "	11,8† "	niet aant.
19	K	7699 "	1,6* "	?
		4047 "	3,1* "	$2 \times 10^{-4}$
		3446 "	3,6* "	$2 \times 10^{-3}$
20	Ca	6573 "	1,9* "	?
		4227 "	2,9* "	$1 \times 10^{-5}$
21	Sc	3912 "	3,2† "	aantoonbaar
22	Ti	3653 "	3,4† "	aantoonbaar
23	V	4379 "	3,1† "	—
24	Cr	4254 "	2,9† "	?
		3579 "	3,4† "	$1 \times 10^{-4}$
25	Mn	4031 "	3,0* "	$5 \times 10^{-6}$
		2798 "	4,4† "	$5 \times 10^{-4}$
26	Fe	3860 "	3,2† "	$1 \times 10^{-4}$
		3441 "	3,6† "	$5 \times 10^{-4}$
		3021 "	4,1† "	$1 \times 10^{-2}$
27	Co	4121 "	3,2† "	$2 \times 10^{-3}$
		3527 "	3,5† "	$2 \times 10^{-4}$
		3261 "	4,0† "	$2 \times 10^{-3}$
		3044 "	4,1† "	$4 \times 10^{-3}$
28	Ni	3415 "	3,9† "	$2 \times 10^{-4}$
		3003 "	4,1† "	$1 \times 10^{-2}$
29	Cu	3248 "	3,8* "	$5 \times 10^{-6}$
30	Zn	3072 "	4,0* "	$5 \times 10^{-1}$
31	Ga	4033 "	3,1* "	$\approx 10^{-6}$
32	Ge	2710 "	4,6† "	—
33	As	1972 "	6,3† "	niet aant.
34	Se	1960 "	6,3† "	niet aant.
35	Br	1489 "	8,3† "	niet aant.

TABEL 3 (vervolg).

Atoom- nummer	Element	Golflengte laatste lijn	Aanslag- spanning	Gevoeligheid (molariteit opl.)
36	Kr	1165 Å	10,6† eV	niet aant.
37	Rb	7948 "	1,6*	?
		4216 "	2,9*	$1 \times 10^{-4}$
		4202 "	2,9*	$1 \times 10^{-4}$
38	Sr	4607 "	2,7* "	$2 \times 10^{-6}$
		4216 "	ionlijn	$5 \times 10^{-5}$
		4078 "	ionlijn	$5 \times 10^{-5}$
39	Y	4860 "	2,5 "	aantoonbaar
40	Zr	3601 "	3,4 "	—
41	Cb	4059 "	3,0† "	—
42	Mo	3798 "	3,3† "	—
43	Ma	—	—	—
44	Ru	3728 "	3,3† "	$1 \times 10^{-4}$
45	Rh	3435 "	3,6† "	$\approx 10^{-6}$
46	Pd	3635 "	3,5 "	$2 \times 10^{-4}$
47	Ag	3281 "	3,8* "	$5 \times 10^{-6}$
		3384 "	3,6* "	$1 \times 10^{-5}$
48	Cd	3261 "	3,8* "	$2 \times 10^{-3}$
		4102 "	3,0* "	$\approx 10^{-6}$
49	In	2863 "	4,3† "	aantoonbaar
50	Sn	2312 "	5,3† "	niet aant.
51	Sb	2143 "	5,8† "	niet aant.
52	Te	1643 "	7,5 "	niet aant.
53	J	1296 "	9,5† "	niet aant.
54	Xe	8943 "	1,4* "	?
		4555 "	2,7* "	$5 \times 10^{-4}$
		5536 "	2,2* "	$1 \times 10^{-3}$
55	Cs	4424 "	2,8 "	$\approx 10^{-6}$
		—	—	—
56	Ba	5623 "	2,2 "	aantoonbaar
57	La	4634 "	2,7 "	aantoonbaar
58	Ce	—	—	—
59	Pr	—	—	—
60	Nd	—	—	—
61	Il	—	—	—
62	Sm	—	—	—
63	Eu	4130 "	3,0 "	—
64	Gd	4615 "	2,7 "	$\approx 10^{-4}$
65	Tb	3874 "	3,2 "	—
66	Dy	4528 "	2,7 "	aantoonbaar
67	Ho	3748 "	3,3 "	—
68	Er	3693 "	3,3 "	—
69	Tm	—	—	—
70	Yb	—	—	—
71	Lu	4518 "	2,7 "	—
72	Hf	4093 "	3,0 "	—
73	Ta	3311 "	3,7 "	—
74	W	5053 "	2,4† "	—
75	Re	—	—	—
76	Os	3782 "	3,3 "	—
77	Ir	3221 "	3,8 "	—
78	Pt	3065 "	4,0† "	—

TABEL 3 (vervolg).

Atoomnummer	Element	Golflengte laatste lijn	Aanslagspanning	Gevoeligheid (molariteit opl.)
79	Au	2676 Å	4,6* eV	aantoonbaar
80	Hg	2537 „	4,9* „	aantoonbaar
81	Tl	3776 „	3,3* „	$2 \times 10^{-6}$
		3519 „	4,4* „	$1 \times 10^{-4}$
		5350 „	3,3* „	$5 \times 10^{-4}$
		2768 „	4,5* „	$2 \times 10^{-3}$
		4060 „	3,0 „	$6 \times 10^{-4}$
82	Pb	4060 „	3,0 „	—
83	Bi	3068 „	4,0† „	aantoonbaar
84	Po	—	—	—
85	Ab	—	—	—
86	Rn	—	—	—
87	—	—	—	—
88	Ra	4826 „	2,6 „	—
89	Ac	—	—	—
90	Th	4019 „	3,1 „	—
91	Pa	—	—	—
92	U	4242 „	2,9 „	—

De met een \* gemerkte getallen zijn gecontroleerd met de termschema's van GROTIAN, de met een † gemerkte getallen met de niveau's van BACHER en GOUDSMIT (zie lit. 98). Bij sommige lijnen valt het electron niet direct in den grondtoestand terug; daar is de gebruikte formule niet geldig. Voor de gevallen, die ons bekend waren, is dan de goede aanslagspanning ingevuld.

De energiewaarden voor het volledig ioniseeren van het atoom zijn veel grooter. Enkele van deze waarden zijn in tabel 4 opgenomen, waarbij ook de waarde van de potentiaal is opgegeven, die noodig is om het tweede electron uit het atoom weg te nemen. De eerste waarde wordt de ionisatiepotentiaal van M genoemd, de tweede die van  $M^+$ .

TABEL 4<sup>99</sup>.

Metaal	Ionisatiepotentiaal van M	Ionisatiepotentiaal van $M^+$
Na	5,1 volt	47,0 volt
K	4,1 „	31,7 „
Ca	6,1 „	11,8 „
Mg	7,8 „	15,0 „
Fe	7,8 „	16,5 „

De ionisatie van het atoom in de vlam gaat niet zoo ver, dat er aangeslagen ionen ontstaan. Dit is het essentieele verschil tusschen het vonkspectrum en het vlamspectrum. In het vlamspectrum komen slechts enkele lijnen van het atoom, in het vonkspectrum verschillende lijnen van het atoom maar ook verschillende lijnen van het ion voor. Het boogspectrum staat hier tusschen; het vertoont in hoofdzaak spectraallijnen



van het atoom maar ook enkele van het ion. In de natuurkunde, waar het vlamspectrum maar terloops behandeld wordt, is de nomenclatuur naar den boog en de vonk in gebruik. De spectraallijnen van het atoom zijn de booglijnen — dus de vlamlijnen zijn booglijnen — en de lijnen van het ion noemt men vonklijnen.

De kinetische energie der atomen neemt snel toe met de temperatuur. Als gemiddelde waarde noemden we reeds die van 0,037 eV bij kamertemperatuur. Deze gemiddelde energie per atoom bedraagt bij 1500, 1750, 2000, 2250, 2500, 2750, 3000 en 10000 °K respectievelijk 0,19; 0,22; 0,26; 0,30; 0,33; 0,36; 0,39 en 1,33 eV \*).

Voor ons is echter niet de gemiddelde kinetische energie van belang, maar het gedeelte van de atomen, die een arbeidsvermogen hebben, dat in het gebied ligt, waar de mogelijkheid van aanslag bestaat; in het algemeen dus het gebied van 2 eV en hooger. Met behulp van de door MAXWELL \*\*) gegeven formule over de distributie van de snelheden tusschen 0 en  $\infty$  is het mogelijk bij een bepaalde temperatuur ook de verdeling van de energie over de verschillende atomen te berekenen. We voerden deze berekening voor eenige temperaturen uit en hebben de resultaten in figuur 5 weergegeven. Om cijfers te noemen geven we de verdeling van de energie bij 2500 °K voor eenige gevallen:

Temp. 2500 °K.

Energie grooter dan:	
10 eV .....	$3,1 \times 10^{-18} \%$
9 " .....	$5,0 \times 10^{-16} "$
8 " .....	$2,9 \times 10^{-14} "$
6 " .....	$2,8 \times 10^{-10} "$
4 " .....	$2,4 \times 10^{-6} "$
2 " .....	$1,8 \times 10^{-2} "$
1 " .....	1,3 "

Indien we een berekening maken over het aantal metaal-atomen, dat in de vlam bij verstuiving van een oplossing met een concentratie  $1 \times 10^{-3}$  molair een energie bezit van 2 eV of meer, dan vinden we daar voor  $10^{11}$  atomen en met een energie van meer dan 4 eV  $10^4$  maal minder.

\*) Berekend met de formule  $u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ ; u is de gemiddelde snelheid, R de gasconstante, T de absolute temperatuur en M het moleculairgewicht van de stof. Uit  $E = \frac{1}{2} mu^2$  werd hierna de gemiddelde energie berekend.

\*\*) De distributie-formule van MAXWELL luidt:

$$dN = N \sqrt{\frac{54}{\pi}} \times \frac{1}{u^3} \times w^2 \times e^{-\frac{3w^2}{2u^2}} \times dw$$

waarin dN het aantal deeltjes aangeeft tusschen de snelheden w en dw, terwijl u de gemiddelde snelheid is.

De berekening werd voor Na uitgevoerd. Eerst werd vastgesteld, met welke snelheid een bepaald aantal eV overeenkomt, en daarna werd het aantal moleculen met een grootere snelheid berekend. De energieverdeling is onafhankelijk van de soort atomen, zoodat de berekende curve ook voor de andere elementen geldt.

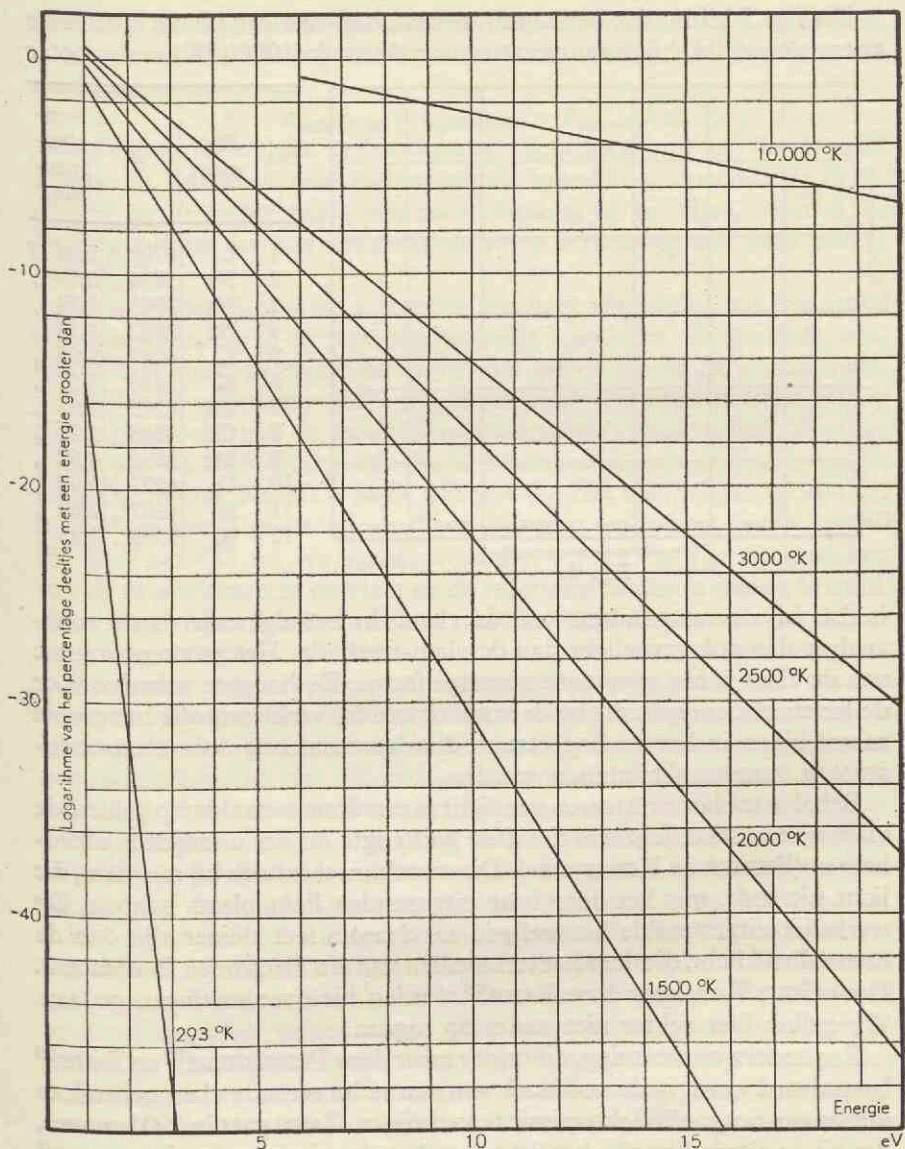
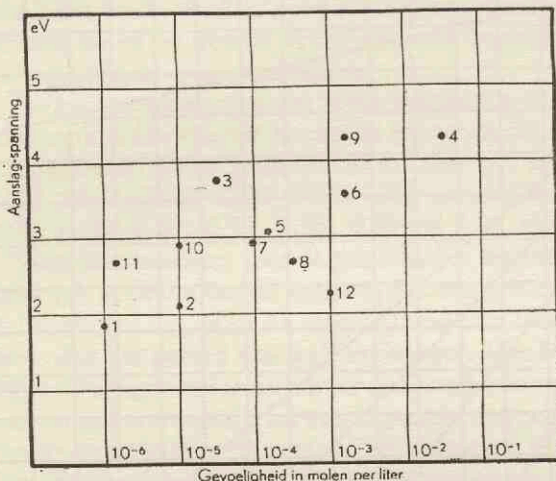


Fig. 5.

De gevoeligheid van de methode voor een bepaald element zal nauw samenhangen met de aanslagspanning. Inderdaad is er een neiging om met verhoogde aanslagspanning minder gevoelig te zijn. In figuur 6 is dit voor eenige elementen weergegeven. Uit de spreiding der punten blijkt echter duidelijk, dat ook andere factoren dan de aanslagspanning invloed uitoefenen.

Uit fig. 5 blijkt, dat het aantal atomen, dat over een groote kinetische energie beschikt, bij de temperatuur van de vonk (10000 °K) veel grooter



Gevoeligheid in molen per liter

Fig. 6.

No	Element	$\lambda$	Aanslag-spanning
1	Li	6708 Å	1,84 eV
2	Na	5896 "	2,09 "
3	Na	3303 "	3,74 "
4	Na	2852 "	4,33 "
5	K	4047 "	3,05 "
6	K	3446 "	3,57 "
7	Rb	4215 "	2,93 "
8	Cs	4545 "	2,71 "
9	Mg	2852 "	4,32 "
10	Ca	4227 "	2,92 "
11	Sr	4607 "	2,68 "
12	Ba	5536 "	2,23 "

is dan bij de temperatuur van de vlam. In het algemeen is de vonk-analyse dan ook gevoeliger dan de vlam-methode. Het grootere volume van de vlam is een voor deze gunstige factor. De hoogere waarden voor de kinetische energie, die bij de vonk optreden, verklaren ook het groote aantal lijnen in het vonkspectrum, die daarnaast nog door electronen-stooten veroorzaakt kunnen worden.

Behalve tot het emitteren van licht is een door metaaldamp gekleurde vlam ook in staat licht van dezelfde golflengte als het uitzendt te absorberen (BUNSEN en KIRCHHOFF). Dit verschijnsel zal ook bij een vlam, die licht uitzendt, met het door haar uitgezonden licht plaats hebben. De werkelijk uitgestraalde hoeveelheid zal daarom iets kleiner zijn dan de hoeveelheid licht, die door het terugvallen van de electronen is ontstaan. Door GOUY<sup>30</sup> en later door ZAHN<sup>38</sup> werden hierover metingen gedaan. We zullen hier echter niet nader op ingaan.

Een andere waarneming, die onder meer door PRINGSHEIM<sup>90</sup> en ZAHN<sup>38</sup> bestudeerd werd, is de noodzaak van een reduceerende vlam gebruik te maken om een goede lichtemissie te verkrijgen. ZAHN gaat in 1901 zoover, dat hij de uitzending van het licht door het chemische reductieproces wil verklaren en geeft dit zelfs met mathematische berekeningen weer.

We meenen echter, dat dit reduceeren een tusschenfase is, die moet plaats hebben om de atomen te laten ontstaan. Deze fase kan dan eventueel over het oxyde loopen zooals bij verbindingen als MgCl<sub>2</sub> moet gebeuren, daar het chloride in de vlam in het oxyde wordt omgezet. We mogen ook van reductie spreken als we deze tusschenfase beschouwen als de omzetting van het metaalion in het metaal, want deze heeft inderdaad plaats door electronenopname.

Indien we deze eerste fase inschakelen, dan kunnen we daar evenals ZAHN dat deed, de wet van GULDBERG en WAAGE op toepassen en schrijven:

$$K \times C_{\text{verbinding}} \times C_{\text{reductiestof}} = C_{\text{metaal}} \times C_x$$

Door deze formule in verband met de lichtintensiteit van de vlam uit te werken ontstond een mathematische betrekking tusschen de lichtemissie en de concentratie van de verbinding in de vlam, waarbij de lichtemissie als een aan het reductieproces verbonden feit werd aangenomen.

In onze zienswijze is het uitzenden van licht afhankelijk van het aantal metaalatomen, dat in de vlam een bepaalde kinetische energie bezit, omdat de botsingskans evenredig is met het kwadraat van de concentratie.

WILSON<sup>100</sup> stelt zich voor, dat in de vlam een evenwichtsinstelling plaats heeft tusschen de verschillende daarin aanwezige stoffen. Voor het geval van de verstuiving van NaCl noemt deze auteur NaCl, Na<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, Na, HCl, H<sub>2</sub>O, CO en CO<sub>2</sub>. Het chloride zal, zoodra het in de vlam komt, grootendeels direct omgezet worden in Na<sub>2</sub>O, terwijl dit door het CO tot Na gereduceerd zal worden \*). Van de instelling van de evenwichten in de vlam en de reactiesnelheden is weinig bekend, maar waarschijnlijk zou de kennis hiervan verschillende nu onverklaarbare feiten kunnen ophelderen.

We vinden voor de elementen varierende gevoeligheden, die voor een deel samenhangen met het verschil in aanslagspanning, zooals we reeds beschreven. De spreiding van de punten (fig. 6) is echter zoo groot, dat nog andere factoren hier een invloed moeten hebben. Indien dit de reduceerbaarheid van de metaalverbinding tot het metaal is, dan kan het product van de gevoeligheid, uitgedrukt in de molariteit van de te verstuiven vloeistof, en het gedeelte van de atomen, dat zich in een energieniveau hooger dan de aanslagspanning bevindt, hiervoor een maat zijn.

We ondervinden bij deze berekening direct de moeilijkheid van het verschil in gevoeligheid van de fotografische plaat voor de verschillende golflengten. Dit doet zich vooral bij de door ons toegepaste platen voor amateurfotografen gelden, daar deze voor verschillend licht gesensibiliseerd zijn. We moeten daarom bij de keuze rekening houden met de golflengte van het licht. Voeren we de berekening van genoemd product eerst uit voor een enkel element met spectraallijnen van verschillende golflengten, dan moet dit constant zijn. Zoo vinden we voor:

Kalium	2500 °K	golflengte 4047 Å:	$2 \times 10^{-8}$
		„ 3446 Å:	$2 \times 10^{-8}$
IJzer	2500 °K	golflengte 3860 Å:	$1 \times 10^{-8}$
		„ 3441 Å:	$1 \times 10^{-8}$
		„ 3021 Å:	$2 \times 10^{-8}$

\*) Ook het feit, dat de verschillende verbindingen, zooals NaCl, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, indien ze in gelijke concentraties in de vlam verstoven worden, een gelijke lichtemissie geven, spreekt voor deze opvatting.

In andere gevallen vinden we voor hetzelfde element echter allerminst een constant product; zoo berekenen we voor Na en Tl de volgende waarden:

Natrium	2500 °K	golflengte 5896 Å:	$1 \times 10^{-7}$
		„ 3303 Å:	$3 \times 10^{-9}$
		„ 2852 Å:	$3 \times 10^{-7}$
Thallium	2500 °K	golflengte 5350 Å:	$3 \times 10^{-8}$
		„ 3776 Å:	$1 \times 10^{-10}$
		„ 3519 Å:	$4 \times 10^{-11}$
		„ 2768 Å:	$6 \times 10^{-10}$

Deze verschillen, die onder meer door het verschil in gevoeligheid van het fotografisch materiaal ontstaan, worden ook nog veroorzaakt door een eventueele zelfabsorptie van het uitgezonden licht, terwijl ook de overgangs-waarschijnlijkheid van het electron van invloed is.

Vergelijken we nu het product van twee elementen, die licht van dezelfde golflengte uitzenden. De gevoeligheid van het fotografisch materiaal wordt op die manier geëlimineerd.

Natrium	2500 °K	golflengte 2852 Å:	$3 \times 10^{-7}$
Magnesium	2500 °K	„ 2852 Å:	$1 \times 10^{-10}$
Natrium	2500 °K	„ 3303 Å:	$3 \times 10^{-9}$
Zilver	2500 °K	„ 3281 Å:	$3 \times 10^{-11}$
Koper	2500 °K	„ 3248 Å:	$3 \times 10^{-11}$

Magnesium, zilver en koper zijn gemakkelijker te reduceeren dan natrium, wat overeenkomt met het product, dat voor de eerstgenoemde elementen kleiner is; hoe kleiner het berekende product, hoe kleiner de hoeveelheid verbinding, die het metaal moet leveren.

Deze verklaring voor het verschil in gevoeligheid van de spectraal-analyse voor de verschillende elementen voldoet echter ook niet geheel. Als we het product voor Al nemen, dat bij de golflengte 3962 Å behoort, dan vinden we  $1 \times 10^{-6}$ , terwijl K bij twee golflengten daaromheen gelegen  $2 \times 10^{-8}$  levert. Al-verbindingen zijn in elk geval gemakkelijker te reduceeren dan de overeenkomstige kaliumverbindingen. In deze gevallen zal de ligging van andere evenwichten de beslissende factor zijn.

Naar onze meening is de in het laatste hoofdstuk te bespreken storing door HCl ook op een verschuiving van deze evenwichten terug te brengen.

Voor het kwantitatieve gebruik van het vlamspectrum is het niet voldoende, dat de stof, die in de vlam gebracht wordt, licht uitzendt. We moeten hierbij tevens eischen, dat de intensiteit van het geëmitteerde licht met concentratieveranderingen van de stof een voldoende variatie bezit. We zullen hier echter niet nader op ingaan.

### III. De bruikbaarheid van het vlamspectrum.

Bovenstaande besprekingen stellen ons niet in staat een selectie te maken, waarvan met absolute zekerheid gezegd kan worden, dat ze juist

is. We behandelden verschillende factoren, die van invloed zijn op het al of niet optreden van de emissie. We kunnen echter wel een grove indeeling maken van de elementen in een groep, die niet aan te toonen zullen zijn en een groep, die wel een spectrum in de vlam geven. In tabel 3 hebben we alreeds aangegeven, dat H, He, Be, B, C, N, O, F, Ne, Si, P, S, Cl, A, As, Se, Br, Kr, Sb, Te, J en Xe niet aantoonbaar zijn.

LUNDEGÅRDH<sup>39</sup> noemt als elementen, welke met het vlamspectrum bepaald kunnen worden: Ag, Au, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Fe, Ga, Gd, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Nd, Pr, Ni, Pd, Rb, Rh, Ru, Sr, Tl, Y en Zn. We kunnen daaraan toevoegen Bi, waarvan MEUNIER<sup>91</sup> een vlamspectrum ontwierp en Al en Sn, waarvan we zelf vlamspectra opnamen.

Van de in tabel 3 (kolom 5) met een streepje voorziene elementen V, Ge, Zr, Cb, Ma, Il, Sm, Ce, Eu, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Po, Ab, Ra, Ac, Th, Pa en U verwachten we, dat ze aantoonbaar zullen zijn, ofschoon van sommige waarschijnlijk een zeer hoge concentratie noodig is. Van Rn verwachten we, dat het niet aan te toonen zal zijn.

Practische beteekenis krijgt echter de aantoonbaarheid pas, indien het element in lage concentraties is aan te toonen. Als grens kunnen we hiervoor stellen 0,001 molair oplossing; wordt de vereischte concentratie hooger, dan heeft de spectraalanalyse als micro-methode geen beteekenis meer. We kunnen hiervoor gegevens uit de door LUNDEGÅRDH<sup>39</sup> aangegeven waarden vinden. De methode is toe te passen voor de volgende elementen: Ag, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Li, Mn, Na, Ni, Pb, Pd, Rb, Ru, Sr, en Tl.

Van de voor den landbouwscheikundige belangrijke elementen komen in deze tabel Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe voor. Van verschillende elementen, die als micro-elementen bekend staan, zal het vonk-, boog- of röntgenspectrum noodig zijn voor de spectraalanalytische bepaling.

### HOOFDSTUK III

## DE APPARATUUR, DE HULPMIDDELEN EN DE WERKMETHODE

De apparatuur, die voor de quantitative spectraalanalyse noodig is, bestaat uit twee gedeelten. Het eene gedeelte wordt gevormd door de verstuiwingsapparatuur, den brander en den spectroscop, het tweede gedeelte door den fotometer. We zullen deze toestellen en hulpmiddelen aan de hand van de figuren 7 t/m 13 beschrijven. Achter de verschillende onderdeelen plaatsen we in de beschrijving een nummer, dat naar deze figuren verwijst.

De voeding van den brander heeft plaats met behulp van acetyleen en lucht. Het acetyleen wordt genomen uit een cylinder met dissousgas(1). Dit gas wordt betrokken van de N.V. A.G.A. te Amsterdam. We gebruiken een cylinder met een waterinhoud van ongeveer 16 liter, waarin bij het begin van het gebruik 400 liter acetyleen aanwezig is. Op den cylinder is een reduceerventiel (2) aangebracht om den inhoudsdruk te reduceeren tot een geschikten werkdruk. Dit reduceerventiel is voorzien van twee manometers; één om den druk van den inhoud te kunnen aflezen (3), die tot 40 at gaat en één om den druk van het gereduceerde gas af te lezen (4). Deze laatste kan maximaal een druk van 1 at aangeven. We passen bij het spectrografeeren steeds een druk toe van ongeveer 26 cm water. Daar de werkdruk gedurende de opnamen constant gehouden moet worden is het noodig deze nauwkeurig te kunnen vaststellen. In de leiding tusschen het reduceerventiel en den brander is daarom een open watermanometer (5) ingeschakeld. Deze manometer bestaat uit een U-vormig omgebogen glazen buis, die op een met millimeterpapier geplakte plank is bevestigd. In verband met de te verrichten handelingen gedurende het opnemen van de spectrogrammen is het niet mogelijk dezen manometer zoo dicht bij den experimentator op te stellen, dat een nauwkeurige aflezing met het bloote oog mogelijk is. Voor den manometer werd daarom een loupe aangebracht, die het mogelijk maakt ook op afstand een voldoende nauwkeurige aflezing te doen. Nadat voor een bepaalde serie opnamen de gasdruk goed is ingesteld, schuiven we achter den meniscus een strook wit papier met een zeer duidelijke merkstreep. Deze wordt nu zoo gesteld, dat van de plaats van den experimentator de onderkant van den meniscus van de waterkolom met deze streep samen-

valt. Door een niet al te sterke vergrooting te gebruiken is zoowel de meniscus als de streep door de loupe scherp te zien.

Gedurende het opnemen van de spectrogrammen blijkt de druk van het acetyleen niet voldoende constant te zijn. Het reduceerventiel werkt bij den kleinen, toegepasten druk niet regelmatig. We plaatsten daarom in de gasleiding tusschen het ventiel en den manometer een kraan met fijnregeling (6). Deze kraan werd vervaardigd uit een gewonen glazen kraan, die aan de as van een ouden radiocondensator werd gekoppeld. Deze condensator is van een fijnregeling voorzien, die het mogelijk maakt de glaskraan zeer nauwkeurig te regelen. Door gedurende het opnemen van een serie spectra voortdurend den gasdruk te controleeren met den genoemden manometer en telkens met de glaskraan eventueele afwijkingen te corrigeeren wordt een constante werkdruk voor het gas verkregen. De regelkraan is zoo opgesteld, dat ze van de plaats van den experimentator gemakkelijk is te bedienen. De toevoer van het gas heeft met behulp van gummislangen plaats; deze werden betrekkelijk lang genomen om in de leiding een buffer te hebben.

Voor de voeding van den brander met lucht, tevens voor de verstuuving van de vloeistof, wordt van gecomprimeerde lucht gebruik gemaakt. Deze lucht wordt in stalen cylinders (7) van de N.V. Hoek's Machine- en Zuurstof-fabriek betrokken. De cylinders hebben een waterinhoud van 40 liter en een aanvangsdruk van 150 atmosfeer. De druk van de lucht wordt eveneens met een reduceerventiel (8) gereduceerd tot een werkdruk van ongeveer  $7\frac{1}{2}$  at. Dit is, om den inhoud van den cylinder te kunnen controleeren, voorzien van een inhoudsmanometer (9), die een bereik heeft van 250 at. Verder is dit reduceerventiel voorzien van een manometer (10) met een meetbereik van 12 at, waarop de werkdruk wordt afgelezen. Het ventiel is berekend op een normalen werkdruk van 8 at. Om een betere instelling van den werkdruk als met den genoemden manometer mogelijk is, te bereiken, hebben we voor de bepaling van den luchtdruk een gesloten kwikmanometer (11) geconstrueerd. Deze werd gemaakt uit een lange glascapillair, die U-vormig is omgebogen. Na vulling met kwik werd het lange been dichtgesmolten. Uit den stand van het kwik in de beide beenen en den barometerstand werd een schaalverdeling in atmosferen berekend, die op millimeterpapier achter de beenen werd aangebracht. Het reduceerventiel werkt voldoende regelmatig, zoodat het niet noodig is een speciale kraan voor een nauwkeurig regelen van den druk aan te brengen. De manometer is in de leiding tusschen het verstuuivingsvat (12) en het reduceerventiel opgenomen. De leiding bestaat uit zoogenaamde „hooge druk slang”, die een spanning van 10 at kan verdragen. Deze leiding bevat een koppeling, waarmede de verbinding met het verstuuivingsvat kan worden verbroken, wat voor de reiniging gemakkelijk is. De rest van de leiding is evenals de gasleiding met klemmen (13) vastgezet en kan niet zonder meer worden veranderd.



De verstuiwingsinrichting bestaat uit den verstuiver (14), die in de glazen stop (15) van het verstuiwingsvat (12) is bevestigd, het verstuiwingsvat en een verbindingsstuk (16) tusschen de verstuiwingsapparatuur en den brander (17).

De verstuiwingsinstallatie werd ons door bemiddeling van LUNDEGÄRDH geleverd en is geheel volgens de door hem ontworpen ideeën gebouwd. Een uitvoerige beschrijving komt in zijn handleiding voor<sup>39</sup>.

De verstuiver bestaat uit een T-vormig buisje, waarin in de lange zijde een tweede buisje bevestigd is. Dit dunnere pijpje heeft een zeer nauwe opening (ongeveer 0,3 mm), waardoor de lucht wordt aangevoerd. In het buitenste buisje is een schroefdraad aangebracht, waarin een verlengstukje kan worden vastgeschroefd. Dit past zeer nauw om het middelste pijpje, zoodat alleen een zeer kleine, ringvormige opening tusschen het middelste buisje en dit verlengstukje open blijft. Door middel van een ringvormig plaatje (18) kan de opening op een bepaalde grootte worden ingesteld. Dit wordt bereikt door het conisch verloop van de opening van het opzetstukje. Tevens kan door dit plaatje de afstand van de luchtopening en de opening, waar de vloeistof door komt worden gevarieerd. Op het opzetstukje is nog een tweede verlengstuk (19) geschoven, dat een groote opening heeft en als druppelvanger dienst doet. De verstoven vloeistof, die direct in deze laatste holte terecht komt, bestaat uit druppels van verschillende grootten. De grootsten hiervan worden door deze constructie direct weggevangen en vallen als groote druppels van den verstuiver weer in het verstuiwingsvat. De verstuiver is uit platina gemaakt en is dus bestand tegen de inwerking van praktisch alle oplossingen, die voor verstuiwing in aanmerking komen.

De verstuiver is in de glazen stop van het verstuiwingsvat bevestigd. In deze holle stop is een glazen buis (20) vastgesmolten. Aan de binnenzijde van de stop is de verstuiver met behulp van een gummislangetje (21) in deze glasbuis geklemd. Aan de buitenzijde van de stop, die van een normaalslijpstuk is voorzien, is de verbinding met de slang, die de lucht aanvoert. Aan de binnenzijde is de holle stop met een gummischijf (22) afgesloten, zoodat geen vloeistof in de stop kan dringen.

Het vat, waarin de verstuiwing plaats vindt, is een dikke glazen buis, die aan de eene zijde met de reeds genoemde stop gesloten is en aan de andere zijde aan den bovenkant een halfbolvormige verwijding (23) bezit. Midden op dezen halven bol is een afvoerbuis geplaatst. Deze is vastgesmolten en bezit aan het einde een normaalslijpstuk voor de aansluiting aan de verbindingsbuis met den brander. Het vat is in den beschreven vorm gekozen om een zoo homogeen mogelijke nevel in den brander te voeren. Hiervoor is het noodig, dat de middelmatig grove druppels ook worden weggevangen. Deze zullen niet alleen onregelmatig in de verdere leiding naar de vlam achterblijven, maar ook meer vloeistof

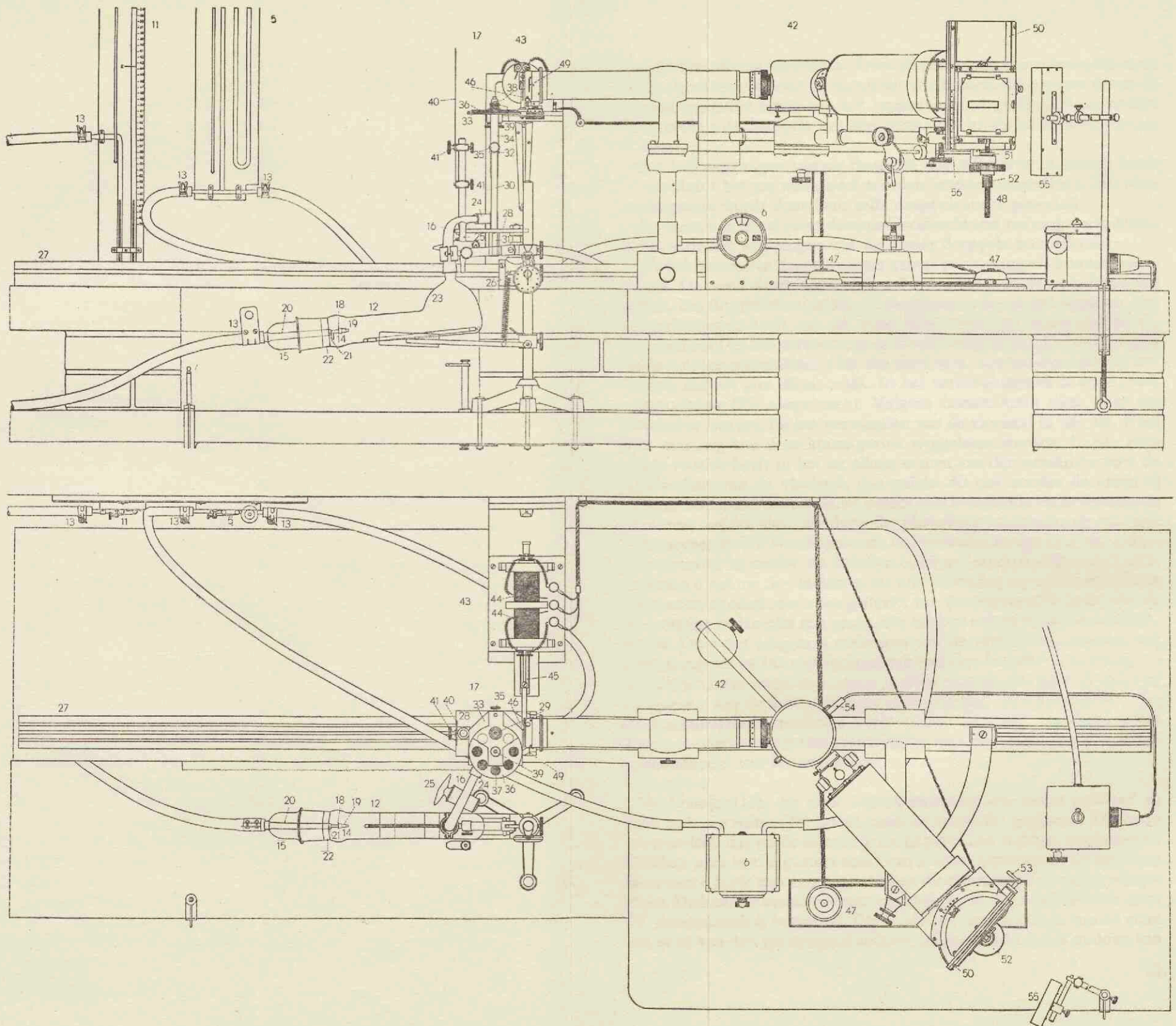


Fig. 7 en 8. Spectrograaf en verstuijvingsinstallatie.

voor de verstuiwing vereischen. Door de genoemde constructie, die in de platen duidelijker te zien is, wordt dit voorkomen. De grovere druppels worden tegen het einde van het verstuiwingsvat geslingerd en vloeien weer, evenals de druppels van den verstuiver, bij de hoofdmasa van de vloeistof.

Om het wegvangen van de druppels nog effectiever te maken heeft LUNDEGÅRDH het vat niet direct aan den brander aangesloten. Het verbindingsstuk wordt door hem zelfs druppelvanger genoemd.

De verstoven nevel moet driemaal loodrecht van richting veranderen. Dit is voor het wegvangen van de groote druppels zeer effectief.

We hebben in den druppelvanger echter nooit druppels kunnen waarnemen. De wand wordt natuurlijk wel bevochtigd, maar we hebben den indruk, dat dit niet meer is dan bij de glazen buis van den brander. Het verbindingsstuk heeft aan de eene zijde weer een normaalslipstuk, waarmede het op het verstuiwingsvat wordt aangesloten. De andere zijde wordt met een gummislang (24), die goed sluit, zoo aan den brander bevestigd, dat het glas elkaar raakt. In het verbindingsstuk is een zijbuis met glaskraan (25) aangebracht. Volgens LUNDEGÅRDH dient deze om geopend te worden bij het verwisselen van de vloeistof in het vat. Naar onze meening kan deze kraan gerust weggelaten worden. Indien men eenige routine heeft in het uit elkaar nemen van den verstuiver voor de verwisseling van de vloeistof, dan gelukt dit ook zonder de kraan te openen. Men moet dit uit elkaar nemen met brandende vlam voorzichtig uitvoeren, anders slaat zij door de plotselinge vermindering van den luchttoevoer in. Dit veroorzaakt een ongevaarlijke hevige knal, die echter onaangenaam is, omdat de brander opnieuw moet worden ontstoken. De kraan dient om den luchttoevoer niet plotseling te veranderen. Door het openen stroomt reeds een gedeelte van de toegevoerde lucht weg en de overgang is dan niet zoo groot. We hebben echter de kraan nooit gebruikt. Door het langzaam verbreken van de verbinding tusschen het verstuiwingsvat en het verbindingsstuk met den brander is de overgang geleidelijk. Deze trage verbreking is altijd nog minder tijdrovend dan het openen van de kraan, gevolgd door een snel uit elkaar nemen. De spectraalanalytische methode heeft vooral door haar snelheid voordeelen en daarom moet elke vertraging in het opnemen van een spectrogrammenreeks worden vermeden.

De brander (17), die door LUNDEGÅRDH op een statief geleverd is, werd met een ruit (26) op de optische bank (27) geplaatst. Dit heeft het voordeel, dat na de instelling de brander kan worden weggenomen en direct weer in zijn goeden stand kan worden geplaatst. Hiervoor is op de optische bank met een paar strepen de plaats van den ruit aangegeven. De brander bestaat uit een voetstuk, waarop een horizontale plaat (28) concentrisch is bevestigd. Dit maakt het mogelijk de as van de vlam met de as van den spectrograaf te laten samenvallen. In het midden van

deze plaat is de toevoer van het acetyleen aangebracht met een boven de plaat uitstaand buisje (29) van ongeveer 2 cm lengte. Verder bevinden zich op de grondplaat twee stangen (30) voor de bevestiging van den eigenlijken brander. De verbinding met de gasleiding heeft onder de grondplaat (31) plaats.

De eigenlijke brander bestaat uit een glazen pijp (32) (schoorsteen), welke met een gummiring in een bovenstuk is vastgemaakt. De schoorsteen heeft een kort zijbuisje, dat met het reeds genoemde verbindingsstuk verbonden is. Het bovenste gedeelte wordt gevormd door een platte plaat (33), waaronder twee buizen (34) bevestigd zijn. Deze buizen passen om de stangen van de grondplaat en kunnen met twee schroeven (35) worden vastgezet. De branderpijp is dan vastgeklemd tusschen de beide platen. Onder den schoorsteen worden eenige schijfjes filtreerpapier gelegd, die de vloeistof, welke van den wand van den brander aflekt, opzuigen en deze buiten den schoorsteen voeren. Vooral bij het opnemen van een groote serie spectrogrammen is dit noodzakelijk, daar anders het vocht zich ophoopt boven den mond van den luchttoevoer. Op de bovenplaat is een revolver (36) met platinaglaasjes (37) (8 stuks) aangebracht. Bij een langdurige verstuiving worden deze gaasjes vuil en is het noodig ze te verwisselen. Door het toegepaste systeem is dit een eenvoudige bewerking, die zonder het dooven van de vlam kan worden uitgevoerd. Behalve voor een menging van het nevel-lucht-gas mengsel dient het platinaglaasje om het terugslaan van de vlam te voorkomen. Op deze schijf met gaasjes komt de top (38) van den brander. Deze bestaat uit een vernauwing, die op het einde recht uitloopt in een buisje met een diameter van 3 mm. Deze top past op twee pinnen van de bovenplaat, waarvan de eene met een veer en schroef (39) een bevestiging mogelijk maakt. Tusschen beide is de revolver geklemd.

Op de grondplaat is verder een spiegel (40) van verchroomd koper aangebracht. Door middel van een paar stelschroeven (41) en veeren is deze in den juisten stand te brengen, zoodat het licht, dat de vlam uitzendt, in de spleet van den spectrograaf gekaatst wordt. Deze spiegel is verchroomd om ook het ultraviolette licht te reflecteeren. De brander is, voor zoover het niet den glazen schoorsteen betreft, van vernikkeld koper vervaardigd. Het einde van den top is echter van platina om geen storende metalen in de vlam te krijgen.

De belichting van de in den spectrograaf (42) opgestelde fotografische plaat heeft gedurende 60 seconden plaats. De tijd wordt met behulp van een stophorloge gemeten. Dit stophorloge is verdeeld in vijfden van seconden. Het gebruik van een nauwkeuriger instrument is niet noodig, zooals bij den invloed van de tijdfout zal blijken.

Tusschen de spleet en de vlam is een sluiters (43) geplaatst voor het regelen van de belichting van de plaat. Deze sluiters werd op het laborato-

rium vervaardigd en bestaat uit twee solenoïden (44), die beurtelings een ijzeren staaf aantrekken. Om een houten klos werden twee series windingen gelegd, die afzonderlijk van stroom kunnen worden voorzien. Met een paar steunen (45) loopt in deze klos een koperen staaf, die in het midden een ijzeren gedeelte bevat. Voor aan de staaf is een koperen schijfje (46) verbonden, dat dofzwart geverfd is. Dit schijfje is iets grooter dan de doorsnede van den collimator van den spectrograaf. Indien dit schijfje voor den spectrograaf geschoven is kan geen licht op de spleet vallen. De koperen staaf loopt eenigszins stroef door de steunen heen, zoodat ze in een eenmaal aangebrachten stand gefixeerd blijft. Door het sluiten van den stroom in de voorste windingen wordt de staaf naar voren getrokken en blijft zoo staan, dat de schijf voor de spleet van den spectrograaf staat. Hiervoor is het sluiten van den stroom gedurende een oogenblik voldoende. Indien de stroom gedurende een oogenblik in de andere solenoïde gesloten wordt springt de schijf naar achteren en is de spleet vrij. Voor de sluiting van den stroom zijn twee drukknoppen (47) aangebracht; die voor het openen ligt vlak bij den experimentator, die voor het sluiten is onder den spoed (48) van den spectrograaf gelegd. De bewerking van sluiten en fotografische plaat verschuiven voor de opname van het volgende spectrogram zijn twee achtereenvolgende handelingen, die dan direct na elkaar kunnen plaats hebben. De kleine verplaatsing van den experimentator heeft tevens tot gevolg, dat hij geen vergissingen maakt. Het spectrografeeren is eenvoudig werk, dat echter de volle aandacht vraagt, daar gemakkelijk vergissingen kunnen voorkomen. De stroom voor den sluiters werd in het begin onttrokken aan een accubatterij; den laatsten tijd wordt ze genomen van den gelijkrichter, die voor het opladen van de accu's van de fotometerlamp gebruikt wordt. Door middel van een schakelbord is deze gelijkrichter zoowel voor het eene doel als voor het andere te gebruiken.

De spectrograaf, die voor het opnemen van de spectrogrammen wordt gebruikt, is een door de firma Zeiss geleverd „apparaat voor chemici”. Het is een universeel apparaat met twee camera's, één voor platen met de afmetingen  $9 \times 12$  cm en één voor die van  $13 \times 18$  cm. Voor het opnemen van vlamspectra is de camera met fotoplaten  $9 \times 12$  cm het meest geschikt. Dit komt door de kleinere dispersie, die de zwarting van den achtergrond homogener maakt dan dit bij de camera  $13 \times 18$  cm het geval is. Ook de grootere lichtsterkte is een voordeel, want de spleet kan dan een kleinere opening hebben.

De collimator is voorzien van een spleet, die achter een kwartsplaatje ligt. Zij kan op verschillende breedten worden ingesteld. Onze normale instelling is op 0,05 mm vastgesteld. De hoogte van de spectra is door het inschuiven van een plaatje (49) met verschillende openingen te regelen. We gebruiken voor het normale werk een hoogte van ongeveer 1,8 mm. De lenzen van den collimator en de camera zijn, evenals het prisma,

van kwarts om met ultraviolet licht te kunnen werken. Dit is het licht, dat meestal voor de quantitative spectraalanalyse wordt toegepast. De spectrograaf is op een optische bank opgesteld; aan dezelfde bank is ook de brander bevestigd.

De dispersie van den spectrograaf bedraagt in ronde cijfers uitgedrukt:

Golflengte	Å	eenheden per mm
5000	Å	300
4000	Å	140
3500	Å	80
3000	Å	50
2500	Å	20

De dispersie is niet groot maar voor het gebruik bij vlamspectra voldoende. De scheiding van de lijnen van K met een golflengte van 4044/47 Å en Mn met 4031 Å is nog mogelijk.

De cassette, die in de camera gezet kan worden, loopt in een slede (50). Langs deze slede kan men de cassette regelmatig verschuiven en telkens een volgend spectrogram opnemen. Daarvoor is de slede voorzien van een schroef (48), die in een ring (51) loopt. Aan de onderzijde is deze schroef voorzien van een knop met een pal (52). Door den knop om te draaien, zoodat de pal weer pakt, heeft de verschuiving over een vasten afstand plaats. De verschuiving kan twee-en-veertig maal worden uitgevoerd, telkens over een afstand van 2 mm. We gebruiken in verband met het randeffect van de fotografische plaat echter maar 40 verschuivingen. Het licht van de spleet valt maar op een klein gedeelte van de plaat en zoo is het mogelijk door deze verplaatsing 40 spectrogrammen op een plaat op te nemen.

In den spectrograaf is een vaste golflengteschaal (53) gebouwd. Deze kan voor de plaat geklapt worden en met een ingebouwd lampje (54) worden belicht.

Het is dus mogelijk op de plaat een schaal te fotografeeren, die de ligging van de verschillende golflengten aangeeft. In de gevallen van serie-onderzoek is dit meestal niet noodig. De lijnenarme spectra, die de vlam geeft, maken in verband met de kwalitatief bekende oplossing een directe oriëntatie zonder golflengteschaal mogelijk. Bij het onderzoek naar de kwalitatieve samenstelling van een onbekende oplossing kan ze voordeelen bieden. We hebben haar echter weinig gebruikt. Voor het kwalitatieve onderzoek construeerden we een curve, die de dispersie aangeeft. Door nu op de fotografische plaat den afstand tusschen de onbekende en een bekende lijn te bepalen (onze fotometer bezit hiervoor een inrichting) waren we in staat op deze curve de golflengte van de onbekende lijn af te lezen. De in de figuren aangegeven apparatuur is in werkelijkheid met zwarte doeken zoo afgedekt, dat geen valsch licht in de camera en op het prisma kan vallen. We werken altijd bij zwak kunstlicht. Oorspronkelijk gebruikten we daarvoor een 220 V lamp, die op het net van 110 V geschaald werd. Later bleek ons, dat een sterkere verlichting van de spectraal-

kamer geen invloed had. Het werken met sterker licht is veel aangener dan met zeer zwak licht, weshalve we deze belichting in het vervolg regelmatig toepasten.

De opstelling van den spectrograaf is zoodanig, dat de bij de cassette behorende verdeeling om den stand van de fotografische plaat af te lezen niet van de plaats van den onderzoeker te zien is. We plaatsten daarom achter den spectrograaf een spiegel (55), die deze schaal (56) weerkaatst. Het is nu niet noodig gedurende het opnemen op te staan, wat het rustig branden van de vlam zeer ten goede komt. Ook is dit een tijdsbesparing, daar anders telkens gewacht moet worden tot de beweging van de lucht in de spectraalkamer weer zoo klein is, dat de vlam er geen hinder van ondervindt. Ook waait steeds stof op bij de beweging — een kamer is nooit geheel stofvrij te houden — wat speciaal voor de gevoelige Na-bepaling hinderlijk is. Bij beweging van de lucht in de kamer ziet men soms fijne stofdeeltjes in de vlam komen, die zich door hun geel oplichten kenbaar maken.

Voor fotomateriaal wordt gebruik gemaakt van Agfa chromo-isorapid platen  $9 \times 12$  cm, die bij den fotohandelaar ter plaatse betrokken worden. De cassette, die twee platen kan bevatten, wordt telkens geheel leeg gemaakt en daarna pas gevuld. Dit heeft het voordeel, dat voor elke vulling van een pakje van twee platen gebruik gemaakt kan worden. De vulling van de cassette heeft in het donker plaats.

Het ontwikkelen van de platen moet, wil men alle opnamen met elkaar kunnen vergelijken, zeer reproduceerbaar worden uitgevoerd. We construeerden voor dit ontwikkelen een schudapparaat, dat als volgt is gebouwd. Een kleine electromotor met vertraging tot 40 omwentelingen per minuut werd voorzien van een schijf, die excentrisch op de as van den motor bevestigd werd. Deze schijf staat verticaal en loopt tegen een plankje. Dit plankje is aan de eene zijde met een pianoscharnier aan een verticaal raamwerk bevestigd en rust met de andere zijde op het excentriek. Tusschen excentriek en plankje is een laag vilt bevestigd om het schokken bij den overgang van den hoogsten stand van de schijf te voorkomen. Op dit beweegbaar tafeltje is een rechthoek aangebracht van latten, waarover een deksel past. Nadat de ontwikkelschaal in den juiste stand is gezet, komt het kapje erop en kan er weer licht ontstoken worden. Veiligheidshalve gebruiken we dan nog maar rood licht. Het ontwikkelen heeft plaats in Agfa-rodinal ontwikkelaar, die  $20 \times$  verdund wordt. De duur van het ontwikkelen bedraagt 5 minuten, die op het stophorloge worden afgelezen. De temperatuur van den ontwikkelaar wordt zooveel mogelijk op  $18^{\circ}\text{C}$  gehouden.

Na het ontwikkelen wordt de fotografische plaat met water gespoeld en daarna gefixeerd in een zuur fixeerbade. Het spoelen en het in het fixeerbade brengen heeft in het donker plaats. Nadat het bade eenige mi-

nuten heeft ingewerkt en de kap over de schaal is geplaatst, kan men de kamer verlaten. De schaal heeft een schommelende beweging. Het fixeeren wordt altijd gedurende 15 minuten uitgevoerd. Na het fixeeren wordt de plaat eerst goed met water afgespoeld en daarna gedurende een uur of langer in een spoelbak in stroomend water gelegd. Daarna heeft een reiniging van de plaat plaats door afwrijven met een natte wattenprop onder de stroomende waterkraan. Het is meestal noodig vooral de glaszijde van de plaat geducht te reinigen, daar deze veelal vlekken bevat. Voordat de plaat in een hygrostaat te drogen gezet wordt, is ze nog eens flink afgespoeld met gedestilleerd water. Het drogen in een hygrostaat heeft tot doel de plaat stofvrij te kunnen uitmeten. Bij droging in de vrije lucht zet zich altijd storend stof op de gelatinelaag af. Als droogmiddel in de hygrostaat wordt van vervloeid NaBr gebruik gemaakt. Dit heeft een relatieve dampspanning van 0,60 welke de gemiddelde van onze lucht is. Bij het meten van de plaat in den fotometer hebben op deze manier de kleinste veranderingen in het vochtgehalte van de gelatinelaag plaats.

Voor het meten van de zwarting van de spectraallijnen is de fotometer van LUNDEGÅRDH gebruikt, die, evenals de brander en de verstuvingsinrichting, door zijn bemiddeling aan ons geleverd werd. De fotometer, die speciaal vervaardigd is voor het meten van spectrogrammen, die voor de quantitative spectraalanalyse gebruikt worden, bestaat uit een belichtingslamp, een raamwerk voor het bevestigen van de fotografische plaat en een thermo-element met een daaraan verbonden galvanometer.

De belichtingslamp — een 6 V, 4,35 A Osram-nitra lampje — heeft een korte spiraaldraad, die sterk verhit wordt. Het lampje is in een fitting geplaatst, die aan een ebonieten staaf (57) verbonden is. Deze staaf kan zoodanig met drie schroeven (58) in een huls (59) geplaatst worden, dat het lampje de meest gunstige belichting van de fotografische plaat levert. Aan de andere zijde van de huls is een condensor (60) aangebracht. Het licht van de lamp valt via dezen condensor direct op de fotografische plaat en niet via een spleet, zooals dat in de meeste fotometers plaats heeft. Dit is bij de door ons toegepaste kleine zwartingen niet noodig, wat onder meer door DEINUM<sup>101</sup> bevestigd is. De instelling heeft eenmaal plaats en behoeft alleen herhaald te worden, indien het lampje om de een of andere reden verwisseld moet worden. In verband met den maximaal afleesbaren uitslag van den galvanometer is bij ons apparaat de belichting op de fotografische plaat kleiner dan die, welke maximaal bereikbaar is. Dit heeft tevens het voordeel, dat de fotografische plaat zoo min mogelijk verwarmd wordt. Het licht van het belichtingslampje valt door de fotografische plaat in een microscoopje (61). Dit bestaat alleen uit een objectief (Zeiss 8—0,20) dat aan een buis is bevestigd. Deze buis past met een schroefdraad in een tweede en is op deze manier verstelbaar. In tegenstelling met de belichtingslamp, die met een ruit op



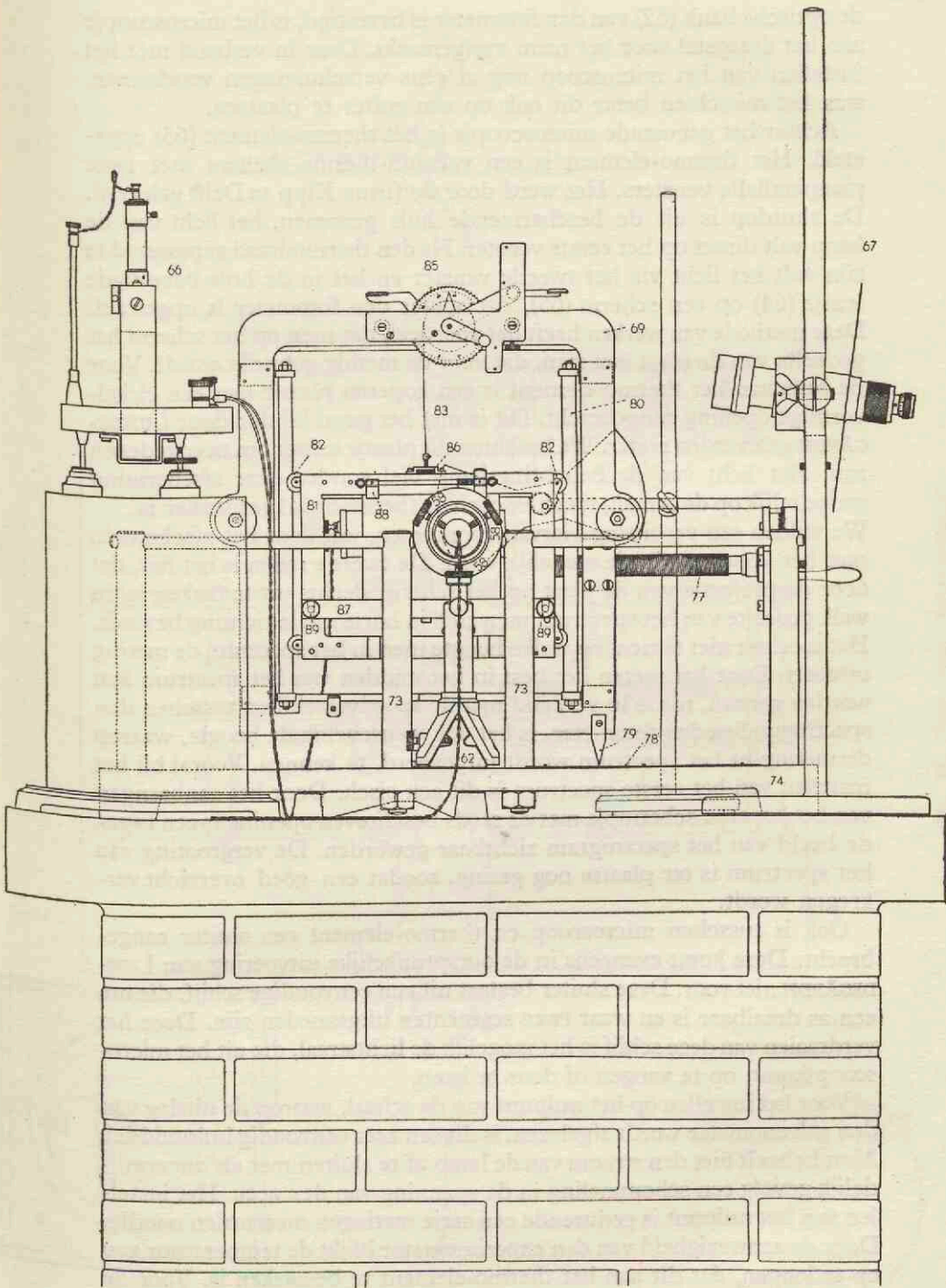


Fig. 9. Fotometer. (Zijaanzicht.)

de optische bank (62) van den fotometer is bevestigd, is het microscoopje aan het draagstel voor het raam vastgemaakt. Daar in verband met het instellen van het microscoop nog al eens verschuivingen voorkomen, was het misschien beter dit ook op een ruit te plaatsen.

Achter het genoemde microscoopje is het thermo-element (63) opgesteld. Het thermo-element is een vacuum-thermo-element met twee planparallele vensters. Het werd door de firma Kipp te Delft geleverd. De sluitdop is uit de beschermende huls genomen, het licht van de lamp valt direct op het eerste venster. Na den thermodraad gepasseerd te zijn valt het licht via het tweede venster en het in de huls bevestigde lensje (64) op een scherm (65), dat achter den fotometer is opgesteld. Deze methode van werken heeft het voordeel, dat men op het scherm het gedeelte van de plaat kan zien, dat voor de meting gebruikt wordt. Voor de huls van het thermo-element is een koperen plaatje met een cirkelvormige opening aangebracht. Dit is niet het geval bij den door LUNDEGÅRDH geleverden meter. We brachten dit plaatje echter om twee redenen aan. Het licht van de belichtingslamp viel zonder deze afscherming gedeeltelijk op de armen, waartusschen de thermodraad gespannen is.

We wilden een verhitting hiervan voorkomen, wat door het afschermen met het koperen plaatje mogelijk werd. De tweede reden is het feit, dat door de projectie van de plaat op het scherm slechts uit te maken is, in welk gedeelte van het spectrum men zich in horizontale richting bevindt. Het is echter niet te zien, op welke hoogte men in het spectrum de meting uitvoert. Daar het meten het best in het midden van het spectrum kan worden gedaan, mede in verband met de spoedverschillen tusschen den spectrograaf en den fotometer, is het ook wenschelijk de hoogte, waarop de meting in het spectrum wordt uitgevoerd, te kennen. Vooral bij het instellen van het eerste spectrum is dit een eisch. Door het aanbrengen van het koperen scherpje met de reeds beschreven opening is een tweede beeld van het spectrogram zichtbaar geworden. De vergrooting van het spectrum is ter plaatse nog gering, zoodat een goed overzicht verkregen wordt.

Ook is tusschen microscoop en thermo-element een sluiting aangebracht. Deze komt eveneens in de oorspronkelijke uitvoering van LUNDEGÅRDH niet voor. Deze sluiting bestaat uit een eenvoudige schijf, die om een as draaibaar is en waar twee segmenten uitgesneden zijn. Door het verdraaien van deze schijf is het mogelijk de lichtstraal, die uit het microscoop komt, op te vangen of door te laten.

Voor het instellen op het nulpunt van de schaal, waarop de uitslag van den galvanometer wordt afgelezen, is dit een zeer eenvoudig hulpmiddel. Men behoeft niet den stroom van de lamp af te sluiten met als onvermijdelijk gevolg een schommeling in de spanning van den accu. Het instellen van het nulpunt is gedurende een serie metingen meermalen noodig. Door de aanwezigheid van den experimentator blijkt de temperatuur zoo op te loopen, dat dit aan het thermo-element te bemerken is. Voor de

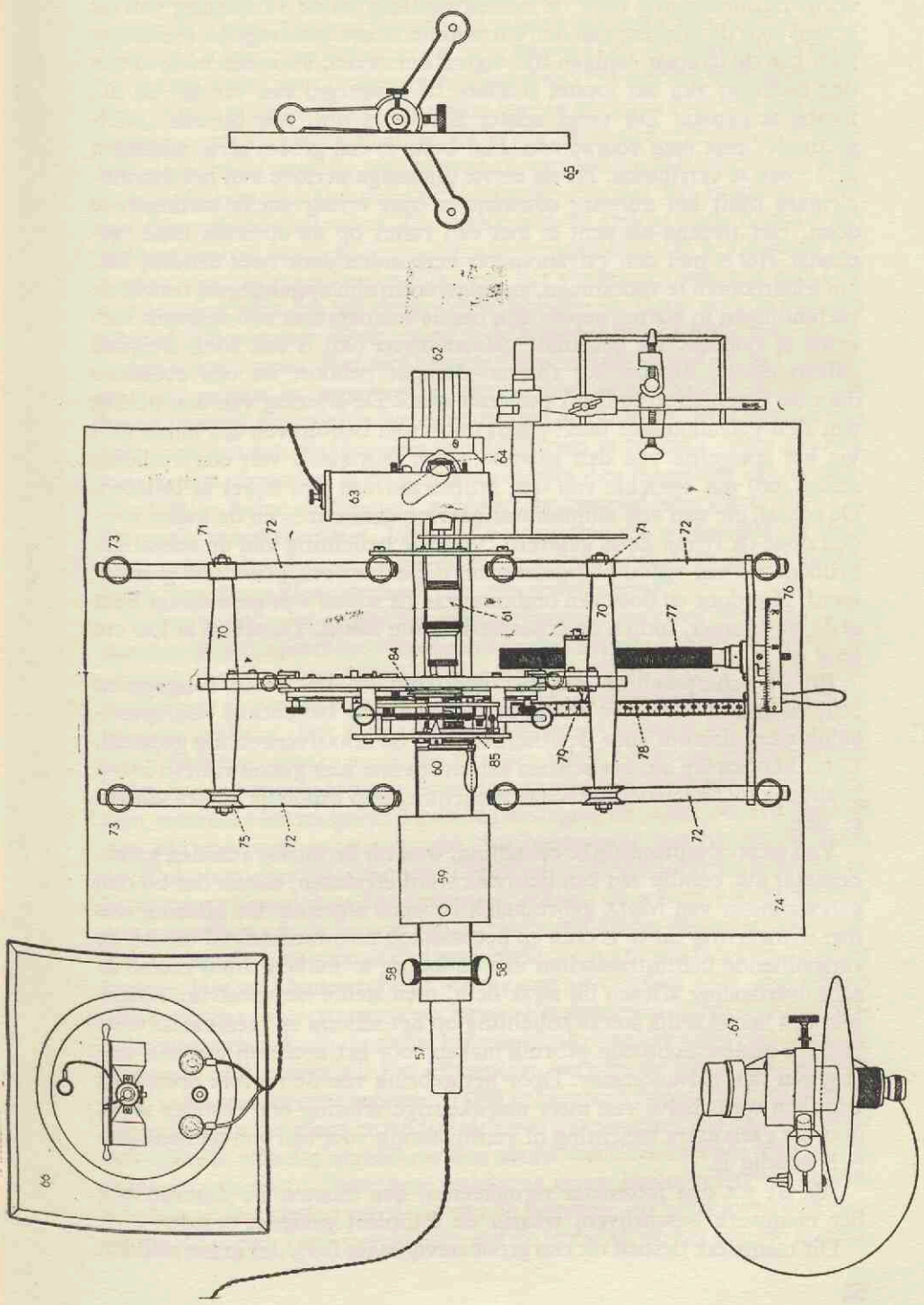


Fig. 10. Fotometer. (bovenaanzicht)

temperatuurstijging door de belichtingslamp en de verlichting van de schaal voor de aflezing van den galvanometer zijn maatregelen te nemen; men kan de lampen eenigen tijd vooraf ontsteken. Voor den invloed van den bediener van het toestel is alleen de maatregel van verblijf bij het toestel te nemen. Dit vergt echter kostbaren tijd, wat bij een „snelmethode” niet mag voorkomen. Het beste is een groote serie metingen achtereen te verrichten. Na de eerste onrustige periode van het thermo-element blijft het nulpunt constant en zijn verder snelle metingen te doen. Het thermo-element is met een ruiters op de optische bank geplaatst. Het is met den galvanometer verbonden door twee draden, die, om lekstroomen te voorkomen, aan glasstaven zijn opgehangen, terwijl de verbindingen in watten gepakt zijn om de temperatuur zoo constant mogelijk te houden. De gebruikte galvanometer (66) is een Moll Original galvanometer, die bij het thermo-element behoort en ons eveneens door de firma Kipp te Delft geleverd werd. De aflezing van den uitslag van den galvanometer heeft plaats door, met behulp van een kijker (67) via het spiegeltje van den galvanometer, den stand van een verlichte schaal (68) ten opzichte van den kruisdraad van den kijker af te lezen. De schaal, die van een aluminiumlegering gemaakt is en de kijker werden door de firma Zeiss geleverd. Voor de belichting van de schaal gebruiken we een vijftal etalagelampen, die achter een plank zijn gemonteerd. Hierdoor en door een ombouw van de schaal valt geen direct licht in de werkkamer, indien de schaalverlichting aan is. De schaal is 125 cm lang en in mm verdeeld.

Bij de scherpstelling van het spectrum op het reeds aangegeven scherm ondervonden we echter hinder van deze belichting. Oorspronkelijk werd daarom voor de scherpstelling de schaalverlichting gedoofd. Later hebben we om het scherm een dofzwarte kast gebouwd. Nu is het beeld ook bij niet gedoofde schaalverlichting zeer duidelijk op het scherm te zien.

Van onze oorspronkelijke opstelling, waarbij de uitslag van den galvanometer met behulp van een lichtvlek werd afgelezen, zooals dat bij den galvanometer van MOLL gebruikelijk is, werd afgezien. De aflezing was niet nauwkeurig uit te voeren en het was ook zeer vermoeiend om bij de verschillende lichtintensiteiten van de kamer te werken. Men moest de schaalverdeeling aflezen bij zwak licht, men stelde het spectrum scherp met een betrekkelijk sterke belichting op het scherm en men moest weer van een andere lichtbron gebruik maken voor het noteren van den uitslag van den galvanometer. Door het gebruik van de nieuwe opstelling bereiken we behalve een meer nauwkeurige aflezing een rustiger sfeer, doordat geen extra belichting of verduistering voor een van de handgrepen noodig is.

Als we tot den fotometer terugkeeren, dan moeten we daarvan nog het raamwerk beschrijven, waarin de fotoplaat geklemd wordt.

Dit raamwerk bestaat uit een groot stevig raam (69), dat in het midden

twee loodrecht erop geplaatste stangen (70) bezit, die aan beide zijden uitsteken. Deze stangen zijn aan de einden voorzien van wieltjes (71). Met deze wielen rust het raam op twee staven (72), die horizontaal staan en op hun beurt door eenige verticale staven (73) worden vastgehouden. Deze laatste stangen zijn in het zware ijzeren voetstuk (74) van den fotometer bevestigd. Het raam staat dus in een verticalen stand en is in horizontale richting over de steunstaven te verplaatsen. De wieltjes van de eene zijde zijn van een gleuf (75) voorzien, zoodat het raamwerk niet van zijn rails kan afloopen. De wielen aan de andere zijde hebben een vlakken omtrek om geen wringingen te veroorzaken. De horizontale beweging van het raam is mogelijk door het verdraaien van een wiel (76) met handvat, dat aan het draagstel verbonden is. Door middel van een schroef (77) met zeer fijnen spoed is de horizontale beweging zeer nauwkeurig uit te voeren. Het wiel bezit een verdeeling, terwijl op het draagstel een nonius is aangebracht. Een omwenteling komt overeen met 1 mm, terwijl het wiel in honderd deelen is verdeeld. Met behulp van den nonius is een verplaatsing van 0,001 mm af te lezen. Voor gebruik over groote afstanden is op het voetstuk van den fotometer een verdeeling (78) in halve millimeters aangebracht, waarop een wijzer (79) van het raam correspondeert. Voor de meting van de golflengten is deze micrometerschroef een zeer gemakkelijk hulpmiddel. Men is niet afhankelijk van de golflengteschaal van den spectrograaf.

In het beschreven groote horizontaal beweegbare raam zijn twee loopstangen (80) aangebracht, waartusschen een tweede kleiner raam (81) in verticale richting kan worden bewogen. Dit raam is door middel van wielen met gleuven (82) en aan een zijde tevens met veeren tegen de loopstangen geklemd. Het is opgehangen aan een staaldraad (83), die op een schijf (84) kan worden opgewonden. De schijf, waarover de staaldraad loopt, is aan het groote raam bevestigd en van een mechaniek (85) voorzien, waardoor het mogelijk is met één beweging de plaat over den afstand van één spectrum te verschuiven. De bevestiging aan het kleine raam heeft plaats door middel van een schroef, waarin de staaldraad geklemd is. Deze schroef loopt door een losse moer (86) en door haar te verdraaien is een verstelling van de hoogte van de plaat over kleine afstanden mogelijk. Deze schroef wordt gebruikt bij het instellen van het spectrum op de juiste hoogte. Het middenraam bevat verder een dwarsplaat (87), die schuin afgewerkt is en een paar steunen bevat. Hiertusschen wordt de fotografische plaat gebracht en tegen het bovengedeelte van het raam met een paar klemmen (88) bevestigd. De dwarsplaat, waarop de fotografische plaat rust, is met een tweetal schroeven (89) in het raam vastgezet. Tusschen de steunplaat en het raam bevinden zich een paar veeren, die de steunplaat ook bij niet volledig ingeschroefden stand van de schroeven tegen deze schroeven drukken. Door deze inrichting is een kleine verschuiving van de plaat in de richting van de as van de lichtbron en het microscoop mogelijk; dit is voor het scherpstellen van de fotoplaat op het scherm noodig.

Voor een rustig werken met de genoemde instrumenten en het bereiken van de grootste snelheid en nauwkeurigheid is een rationeele opstelling hiervan noodig. Hierbij zal men niet alleen alle onderdeelen van de apparaten, die op een bepaald moment noodig zijn, moeten kunnen overzien, maar men moet ook de toe te passen handgrepen met de minste moeite kunnen uitvoeren. Onze apparatuur is in één kamer opgesteld. In deze spectraalkamer worden de opnamen gemaakt, de platen ontwikkeld enz. en worden de platen ook uitgemeten. Voor een bediening door een persoon is dit de beste oplossing. Men heeft altijd alles, wat voor het spectraalanalytisch onderzoek noodig is, bij de hand. Indien er echter door meer werkkrachten van het apparaat gebruik gemaakt wordt, moet de inrichting voor het opnemen van de spectrogrammen in een ander vertrek worden opgesteld dan de fotometer en toebehooren. Beide zijn niet tegelijkertijd in hetzelfde vertrek te bedienen. Onze opstelling was zoodanig, dat de eene zijde van de kamer voor het opnemen werd gereserveerd en de andere zijde voor het uitmeten van de spectrogrammen. De kamer, die noodig is, behoeft niet groot te zijn; onze instrumenten waren in een werkvertrek van  $3 \times 4$  m opgesteld.

Aan de opnamezijde staan tegen den wand in goed passende rekken de twee cylinders voor lucht en voor acetyleen. Tegen den wand hangen iets links van den experimentator de twee manometers. De tafel, waarop de spectrograaf trilvrij is opgesteld, bestaat uit drie steenen muurtjes, waarop een hardsteenen plaat rust. De tafel heeft een lager gelegen gedeelte, waarop het statief met den verstuiver is aangebracht en een hooger gelegen groot blad, waarop de brander en de spectrograaf zijn opgesteld. Op dit groote blad rusten verder de kraan met fijnregeling en de twee knoppen voor de bediening van den sluiters. Ook het statief, waaraan de spiegel voor het aflezen van den stand van de plaat is bevestigd, is op het groote blad gemonteerd. De tafel is zeer ruim genomen, zoodat het mogelijk is eventueel een appartuur voor vonk- en boogspectra aan te brengen. De brander kan dan worden weggenomen, terwijl de spectrograaf in zijn huidigen stand kan blijven staan. Verder staat op deze tafel nog de transformator voor het lampje, dat dient om de golflengteschaal te belichten. Tegen den achterwand is naast de manometers de sluiters bevestigd. Ook is daar een thermometer opgehangen om de kamertemperatuur te kunnen aflezen. Boven den brander is een ventilatiekap aangebracht, die met behulp van een windkapje de verbruikte gassen en de metaaldamp wegzuigt. Om een rustig branden van de vlam te verzekeren is niet van een mechanischen trek gebruik gemaakt. Aan den buitenwand van de kamer, die als donkere kamer is ingericht (echter zonder de gebruikelijke zwarte wanden), is een inlaat voor versche lucht.

Tegen den anderen wand is ook een hardsteenen tafel geplaatst, die op twee steenen muurtjes rust. Hierop is de fotometer opgesteld, die ook trilvrij staat. Door middel van een glazen cylinder en sponsgummi is op deze tafel de galvanometer aangebracht. Deze staat op de achterzijde

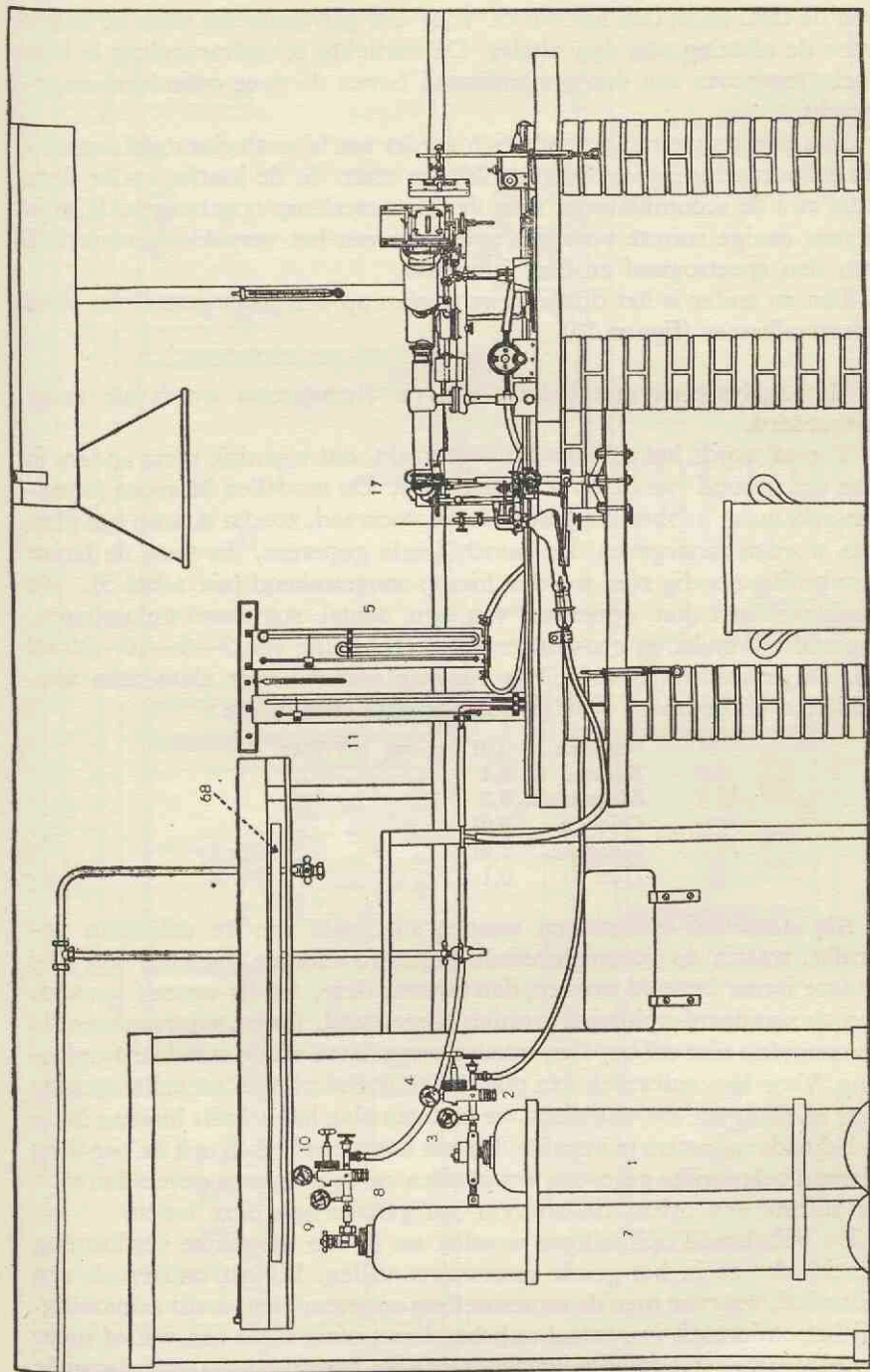


Fig. 11. Oplamewand spectraalkamer.

van de tafel naast den fotometer. Voor den galvanometer staat de kijker voor de aflezing van den uitslag. De verlichte schaalverdeeling is hier recht tegenover aan den opnamewand boven de twee cylinders aangebracht.

Aan den meetwand bevindt zich verder een laboratoriumtafel, waarop de schudmachine voor het ontwikkelen staat. In de kastjes onder deze tafel zijn de accumulatoren voor de fotometerlamp opgeborgen. Hier is tevens eenige ruimte voor het opbergen van het verpakkingsmateriaal van den spectrograaf en den fotometer.

Een en ander is het duidelijkste te zien op den plattegrond van onze spectraalkamer (figuur 13).

Het analyseeren met behulp van de vlamspectra wordt als volgt uitgevoerd.

Vooraf wordt het schema klaar gemaakt, dat eigenlijk niets anders is dan een inhoud van de op te nemen plaat. De modellen hiervoor (opname-schema's) hebben we gestencild in voorraad, zoodat daarop het plan kan worden aangegeven. De verschillende gegevens, die voor de latere berekening noodig zijn, worden hierop aangeteekend (zie tabel 5). We beginnen met het opnemen van een aantal standaard-oplossingen, meestal vijf stuks, in een concentratieverhouding van 2—5—10—20 en 50. De concentratie-eenheid is voor de verschillende elementen verschillend en bedraagt voor de belangrijkste elementen:

Natrium	0,01	mg-aeq	per	liter	
Kalium	0,1	"	"	"	
Magnesium	0,2	"	"	"	
Calcium	0,01	"	"	"	
Mangaan	0,01	"	"	"	(Mn/2)
Ijzer	0,1	"	"	"	(Fe/3)

Als standaard-oplossingen worden mengsels van de chloriden gebruikt, waarin de bovengenoemde ionen voorkomen. Moeten ook nog andere ionen bepaald worden, dan moeten deze, zooals vanzelf spreekt, aan de standaard-oplossing worden toegevoegd. Ionen, waarvan men de concentratie niet wil bepalen worden weggelaten uit de standaard-oplossing. Voor het onderzoek van planten en grond voegen we echter steeds ijzer en mangaan toe, ook al zijn we niet van plan het gehalte hiervan in de onbekende monsters te bepalen. Bij een latere studie kan ook de bepaling hiervan belangrijke gegevens verschaffen en de opnamen geven dan toch ten minste een oriëntatie omtrent het gehalte aan deze ionen.

De onbekende oplossingen worden nu in een dergelijke verdunning bereid, dat ze in het goede meettraject vallen. Bij het onderzoek van materiaal, waarvan men de samenstelling ongeveer kent, is dit eenvoudig. Bij het onderzoek van totaal onbekend materiaal moet aan een of meer proefopnamen het gehalte ongeveer worden bepaald, voor men de juiste verdunning kan vaststellen. Men kan natuurlijk ook direct een gissing



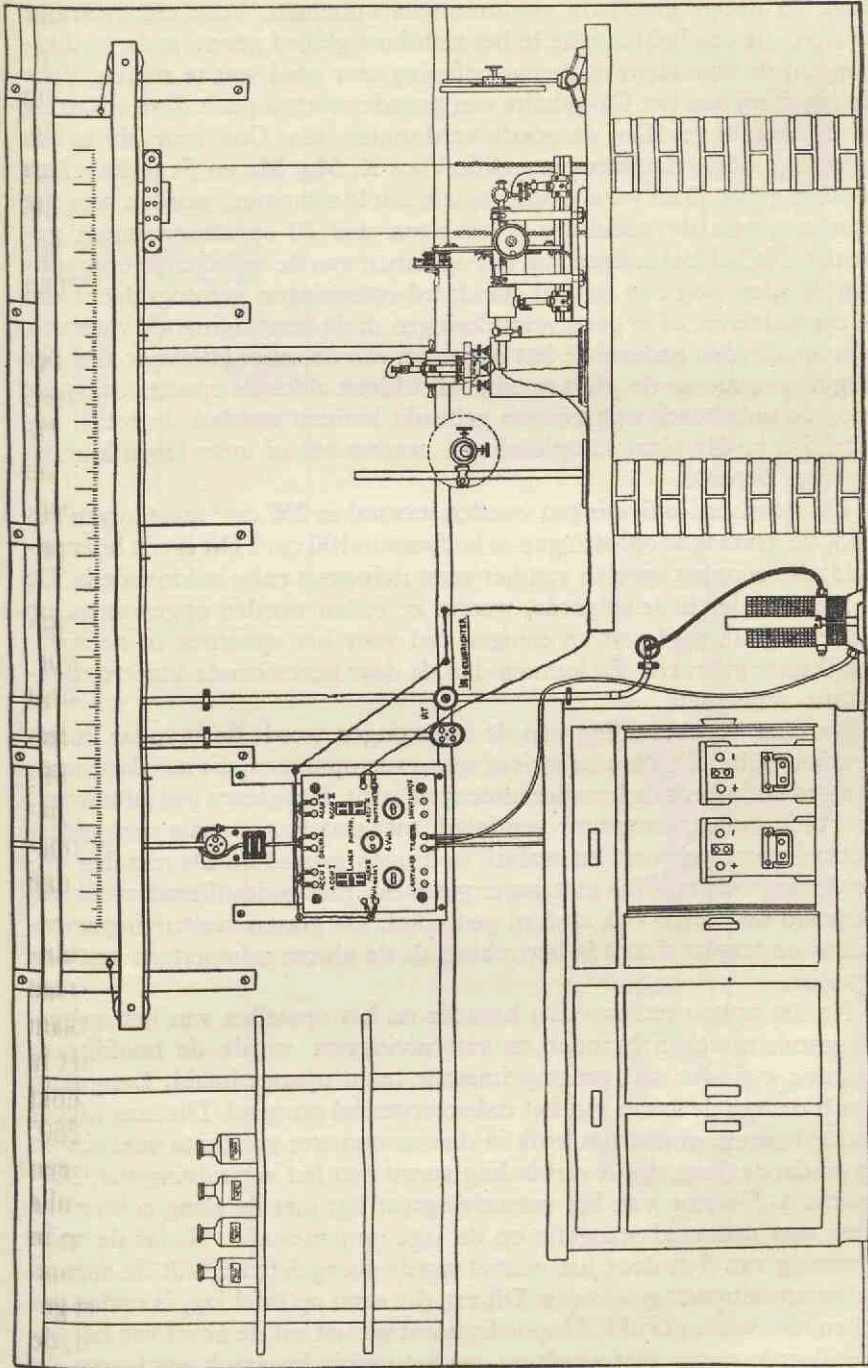


Fig. 12. Meetwand spectraalkamer.

doen en eenige geschatte verdunningen opnemen. Voor enkelvoudige stoffen, die een lichtemissie in het zichtbare gebied geven, is de verdunning uit de vlamkleur na eenige oefening zeer goed vast te stellen. Voor de bepaling van het Ca-gehalte van grondextracten geeft deze schatting in de meeste gevallen de goede verdunning aan. Ook voor Na is een schatting uit de vlamkleur mogelijk. Voor K, Mg, Mn en Fe is dit echter niet het geval. Daar we alle opnamen in duplo uitvoeren, worden voor het opnemen van de standaard-oplossingen dus 10 spectrogrammen gebruikt. Na het beëindigen van het opnemen van de onbekende oplossingen worden nog een drietal standaard-oplossingen gefotografeerd om te controleren, of er geen veranderingen in de verstuiving, de vlam etc. zijn opgetreden gedurende het opnemen van de serie. Hiervoor zijn dus nog 6 spectra van de plaat noodig. Er blijven aldus 24 spectra over, die voor de onbekende oplossingen gebruikt kunnen worden. In totaal komen dus op één plaat 12 oplossingen, waarin een of meer ionen kunnen worden bepaald.

De standaard-oplossingen worden meestal in 250 cm<sup>3</sup> maatkolven bereid, de gevraagde oplossingen in kolfjes van 100 cm<sup>3</sup>. Dit is een hoeveelheid, die voor het spoelen van het verstuivingsvat ruim voldoende is. De kolfjes worden in de volgorde, waarin ze zullen worden opgenomen, op een draagbak geplaatst en eenigen tijd voor het opnemen in de spectraalkamer gebracht. Ze kunnen dan de daar heerschende kamertemperatuur aannemen.

Na deze voorbereiding van de oplossingen wordt de brander in gereedheid gebracht. Na elke serie of series van opnamen, die na elkaar worden gedaan, wordt de brander uiteengenomen. Het glazen gedeelte wordt met bichromaatzwavelzuur gereinigd, met water en daarna met gedestilleerd water gespoeld en stofvrij te drogen gehangen. De metalen onderdeelen worden flink met water gespoeld, met gedestilleerd water nagespoeld en daarna ook stofvrij gedroogd. De glazen verstuivingsapparatuur ondergaat dezelfde bewerking als de glazen schoorsteen van den brander.

Na het opbouwen van den brander en het opstellen van het verbindingstuk tusschen brander en verstuivingsvat wordt de hoofdkraan van den cylinder met gecompriëerde lucht opengedraaid. Langzaam wordt daarna de kraan van het reduceerventiel geopend. Dit mag niet te snel gebeuren, omdat het kwik in den manometer anders te veel schokt en omdat de slang, die de verbinding vormt met het verstuivingsvat, 360° omdraait. De stop van het verstuivingsvat ligt met de slang achter een klem met opstaand stangetje op de lage opname-tafel. Nadat de volle spanning van 8 at door het ventiel wordt doorgelaten wordt de stop in het verstuivingsvat geschoven. Dit vat, dat eerst op tafel lag, is ondertusschen met water gevuld. Al spoedig komt uit het vat de nevel van het gedestilleerde water. Het wordt nu aan het verbindingstuk geschoven, de pal, waarmede het draagstuk met veer wordt vastgehouden, wordt losge-

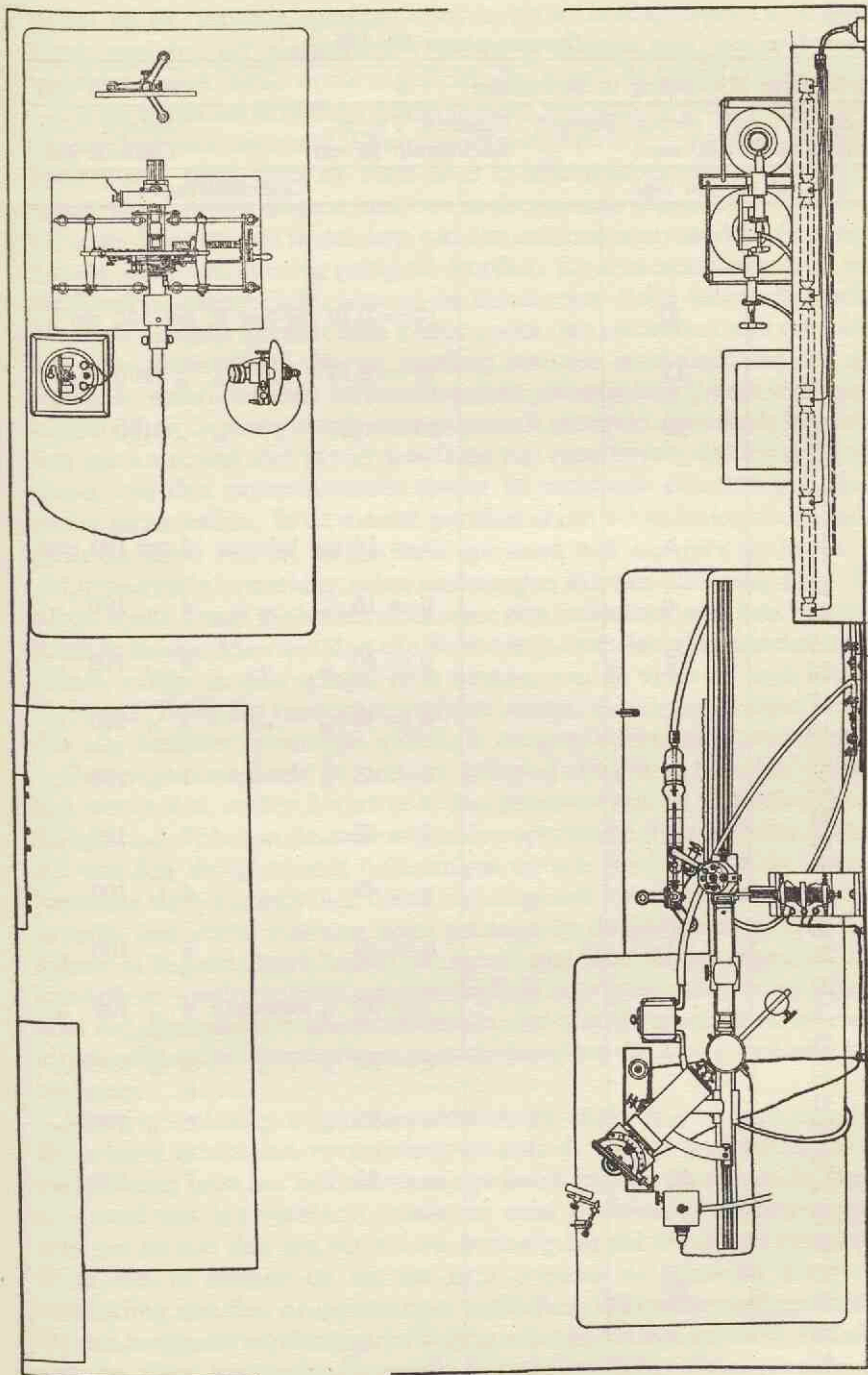


Fig. 13. Plattegrond spectraalkamer.

TABEL 5.

Opname-schema No 136

Onderwerp: K-bepaling in meststoffen		Plaat No 136
Plaatsort: Agfa chromo-isorapid		Gasdruk: 7½ at
Belichtingstijd: 60 sec		Luchtdruk: 26 cm
		Spleet: 0,05
		Camera: 9,8
No Spect.	No Opl.	Omschrijving
1		
2		
3		
4	10	10 = 0,10 mg-aeq K per 100 cm <sup>3</sup>
5		
6	15	15 = 0,15 " " " 100 "
7		
8	20	20 = 0,20 " " " 100 "
9		
10	a	
11		
12	b	a = 16 mg kalizout 2 tot 100 cm <sup>3</sup>
13		
14	c	b = 16 " " 4 " 100 "
15		
16	d	c = 40 " " 6 " 100 "
17		
18	e	d = 40 " " 9 " 100 "
19		
20	f	e = 48 " kainiet 1 " 100 "
21		
22	g	f = 48 " " 3 " 100 "
23		
24	h	g = 48 " " 4 " 100 "
25		
26	i	h = 48 " " 8 " 100 "
27		
28	k	i = 32 " patentkali 4 " 100 "
29		
30	l	k = 32 " " 5 " 100 "
31		
32	m	l = 32 " " 6 " 100 "
33		
34	10	m = 32 " " 7 " 100 "
35		
36	15	
37		
38	20	
39		
40		

Opmerkingen:

Datum: 13-III-40.  
Par. S

maakt en de verstuiwingsapparatuur is klaar. Hierna wordt de hoofdkraan van den acetyleneencylinder geopend, waarna met het reduceerventiel de juiste druk wordt ingesteld. Nu wordt de brander ontstoken.

De druk van het acetyleen wordt te hoog gekozen en met de kraan met fijnregeling juist afgesteld. Deze nauwkeurige instelling van den gasdruk heeft plaats door door de vlam heen te kijken in de richting van den spectrograaf evenwijdig en juist boven de richting van de optische bank. De vlam spiegelt zich in den kop van den collimator en zoo kan de hoogte van de kern nauwkeurig geregeld worden. Op den spectrograaf is een merkteeken aangebracht, waarop de kernhoogte altijd wordt ingesteld. Deze merkstreep bevindt zich 6 mm onder den onderkant van de spleet van den spectrograaf. Na de regeling van den werkdruk van het gas wordt de stand van den kwikmanometer gecontroleerd, deze eventueel bijgesteld en de juiste kernhoogte nogmaals geregeld. Het reeds beschreven witte strookje stijf papier wordt nu zoo verschoven, dat vanaf de zitplaats van den experimentator streep en meniscus van den gasmanometer samenvallen. In de meeste gevallen is een verandering niet noodig en is de stand van de vorige serie opnamen ook nu weer de juiste.

De volgende bewerking is het aanbrengen van den chroomspiegel. De juiste stand wordt gevonden door over den collimator van den spectrograaf te kijken. Men ziet dan een lichtstreep over den glimmenden collimator, verder in den spiegel twee beelden van de vlam en men ziet de vlam zelf. Door het verdraaien van den spiegel in een zoodanigen stand, dat alle beelden in een lijn vallen, is de goede instelling gevonden.

Ondertusschen heeft de brander gelegenheid „in te branden”. Deze tijd wordt dan verder benut voor het plaatsen van de cassette met de fotografische plaat in de camera van den spectrograaf en voor het opstellen van den draagbak met oplossingen op een stoel, zoodat de experimentator deze gemakkelijk vanaf zijn zitplaats bereiken kan. Nadat de brander een vijftal minuten heeft gebrand en de gelijkrichter voor den sluiters is ingeschakeld, wordt de spleet met den sluiters afgedekt. De kamerdeur wordt gesloten om het daglicht te weren. Alles is nu gereed voor het opnemen der spectrogrammen. De schuif van de cassette wordt uitgetrokken, het stophorloge gecontroleerd en de eerste opname kan beginnen.

Met twee handen wordt de verstuiwingsinrichting vast genomen; de linkerhand omvat het verstuiwingsvat met de daarin gesloten stop, de rechterhand pakt het halfbolvormig gedeelte vast en zet den duim tegen den rand van het verbindingsstuk, na eerst de klem te hebben weggeschoven en met den aan een staafje bevestigden pal te hebben vastgezet. Door iets te draaien en het vat naar beneden te schuiven wordt de verbinding met den druppelvanger verbroken. We beschreven reeds, dat dit een langzame regelmatige beweging moet zijn. De vlam blijft nu enkel met de door het verbindingsstuk aangezogen lucht doorbranden, en is daardoor half-lichtgevend geworden.

Men pakt nu met de linkerhand de stop van het verstuiwingsvat vast en terwijl men met de rechterhand het vat vasthoudt, wordt de verbinding verbroken. Naast den experimentator is een groote bak geplaatst, die als vergaarbak voor de gebruikte oplossingen dienst doet. Zonder zijn plaats te verlaten kan de spectrografist al het benodigde spoelwater en de reeds verstoven oplossingen kwijt. Het vat wordt nu met de eerste standaard-oplossing gevuld en omgespoeld, nadat de stop met den verstuiwer er in is gezet. Deze bewerking wordt driemaal herhaald. De groote fout van de analyse zou een tweemaal spoelen toelaten, indien het verstuiwingsvat niet zulk een groot wandoppervlak had, waar veel vloeistof aan blijft hangen. Door spoelingen met chloriden en titraties van de spoelvloeistof overtuigden we ons, dat een driemaal herhaalde spoeling voldoende is. We gaan van  $100 \text{ cm}^3$  vloeistof uit, hebben voor de vulling van het vat ongeveer  $25 \text{ cm}^3$  nodig, zoodat we driemaal met  $25 \text{ cm}^3$  oplossing kunnen spoelen. De spoeling met een volgende oplossing, zooals dat bij oplossingen, die in concentratie toenemen, alleen maar nodig is, kan in 45 seconden gebeuren. Voor het tusschenschakelen van een waterspoeling moet deze tijd op ongeveer 75 seconden gesteld worden. We nemen daarom de standaard-oplossingen altijd in de volgorde: verdund  $\rightarrow$  geconcentreerd. Nadat de verstuiwingsinrichting weer op den brander is aangesloten, wordt de stand van het stophorloge afgelezen en wordt gedurende 30 seconden verstoven. Deze verstuiwing vóór het opnemen van het spectrogram dient om den nevel van de vorige oplossing, welke nog in den brander hangt, te verdrijven. We controleerden dit, door na een sterke NaCl oplossing gedestilleerd water te verstuiwen. In ongeveer 20 seconden was de kleur van de Na-vlam verdwenen. Deze proef toont tevens aan, dat in het platinaglaasje weinig vloeistof wordt achtergehouden en dat in elk geval, mocht er nog oplossing achterblijven, deze niet meer in de vlam geslept wordt.

Na het „instuiwen” wordt, terwijl op het stophorloge gedrukt wordt, de knop voor het openen van den sluiters bediend. De spleet ontvangt het licht van de vlam en de opname wordt gemaakt. Na 60 seconden wordt de sluiters weer bediend, de spleet wordt gesloten; de cassette wordt één omwenteling van de schroef verschoven en in den stand voor de volgende opname gebracht. Gedurende het opnemen wordt de gasdruk zoo nodig bijgesteld. Vooral bij de eerste opnamen is dit nodig. De luchtdruk blijft voldoende constant en behoeft in de meeste gevallen niet meer veranderd te worden. Zoo neemt men de veertig spectrogrammen volgens het opname-schema op. Zooals reeds medegedeeld werd, worden van elke oplossing twee opnamen gemaakt. Deze worden na elkaar met dezelfde vulling van het verstuiwingsvat gespectrografeerd.

Indien gedurende een serie opnamen de vlam onregelmatig gaat branden, wat zich meestal uit in een veranderden vorm — de vorm van de vlam wordt onsymmetrisch, de kern gaat scheef branden of neemt een anderen vorm aan door korter te worden — dan is het nodig het platina-

gaasje te verwisselen. Dit gaat zeer eenvoudig door het verdraaien van het revolver met de gaasjes. Het verstoppjen van het gaasje is in de meeste gevallen te wijten aan een onvoldoende reiniging voor het begin van het spectrografeeren. Men kan het bijna altijd voorkomen door regelmatig de gaasjes met bichromaatzwavelzuur te behandelen en ze uit te gloeien. In sommige gevallen, b.v. bij het verstuijen van geconcentreerde oplossingen (b.v. 1 n), is het echter niet te voorkomen. Men moet dan de vlam zeer scherp observeeren en bij de kleinste verandering het gaasje door een nieuw vervangen. Het is duidelijk, dat men dit tusschen twee opnamen in doet. Het spectrogram moet dan overgemaakt worden en het is raadzaam eenige speling in het aantal plaatsen op de plaat te nemen, indien storingen te verwachten zijn.

Ook de verstuijing moet gedurende het opnemen van de spectrogrammen goed worden waargenomen. Het optreden van verstoppingen komt soms voor, wat men achteraf aan de herhaalde standaardopnamen bemerkt. Men kan dan echter alleen maar constateeren, dat de plaat voor quantitatief werk niet bruikbaar is. Men krijgt een indruk over het verloop van de verstuijing door het aantal druppels, dat per tijdseenheid van het mondstuk valt, te tellen. Beter is het naar het geluid, dat de verstuiver maakt, te luisteren. Komen hierin veranderingen voor, dan is men zeker dat er een verstopping is opgetreden. Ook hier is de remedie een goede reiniging van den verstuiver en een goede filtratie van de oplossing, zoodat er geen deeltjes in voorkomen, die een verstopping kunnen veroorzaken. In verband met verstopping door filtreerpapiervezels is het aan te raden de filtratie door hard filtreerpapier uit te voeren. Ook het gebruik van Jena-filterkroezen is zeer goed, echter wat omslachtig.

Het ontwikkelen van de fotografische plaat beschreven we reeds, zoodat we als volgende beschrijving de meting van de zwarting van de spectraallijn kunnen geven.

Voor het meten van de zwarting met den fotometer is het noodig, dat de temperatuur van de kamer zoo constant mogelijk blijft. We ontsteken daarom een kwartier voor de meting de belichtingslampen van de bij den galvanometer behorende schaal. De belichtingslamp van den fotometer ontsteken we ongeveer een half uur te voren. Voor deze lamp is niet alleen een instelling van het temperatuurevenwicht noodig, maar ook een regelmatige stroomlevering. Deze wordt verkregen uit een groote 6 V accubatterij, die gedurende het afnemen van den stroom tevens opgeladen wordt met den gelijkrichter. We nemen van den accu een stroom af van 4,35 A en voeden haar met 3 A. Deze marge is echter door de groote batterij toegestaan. We vinden gedurende de waarnemingen wel verschillen, die echter bij de door ons toegepaste correctiemethode wegvallen.

Hierna wordt de plaat in het kleine raam geklemd en goed ingesteld.

We stellen eerst het beeld van de plaat scherp op het scherm, dat zich achter den fotometer bevindt. Dan is het beeld niet scherp op den thermodraad ingesteld, maar dit is in alle gevallen hetzelfde. Voor de berekening van het gehalte is hiervan geen invloed te verwachten.

De plaat moet nu in een verticalen stand gebracht worden. Dit is noodig, omdat niet de in de fotometrie van spectra meestal toegepaste methode van horizontaal doormeten van het spectrum wordt uitgevoerd, maar de zwarting van de spectra achter elkaar bij een bepaalde golflengte wordt vastgesteld. Deze werkwijze is voor de interpolatie-methode den aangewezen weg. Men zoekt de spectraallijn van een bepaald element op en meet nu achtereenvolgens de zwartingen van deze spectraallijn over de geheele plaat uit. Voor het verticaal instellen maken we gebruik van den waterband op ongeveer  $3060 \text{ \AA}$ . We verschuiven met den spoed het groote raam zoodanig, dat de ultraviolette zijde van dezen band op het scherm met de schaduw van den thermodraad samenvalt. We doen dit bij voorkeur met het eerste spectrum, dat op de plaat voorkomt. De plaat wordt nu door het opdraaien van het kleine raam zoover naar boven geschoven, dat het onderste spectrum, dat op de plaat voorkomt, op het scherm zichtbaar is. We zullen bij een juiste instelling ook dan een samenvallen van de ultraviolette zijde van den waterband met de schaduw van den thermodraad waarnemen. Is dit niet het geval, dan verschuiven we het groote raam weer tot beide samenvallen. We laten daarna het kleine raam weer zakken, totdat het bovenste spectrum zichtbaar wordt. Met een stelschroef wordt nu een van de wieltjes van het kleine raam zoodanig verplaatst, dat de ligging van den waterband op het scherm ten opzichte van de schaduw van het thermo-element symmetrisch is aan de oorspronkelijke ligging. De plaat wordt nu weer naar het onderste spectrum verschoven en de instelling door het verschuiven van het groote raam herhaald. Men brengt daarna de plaat weer met het bovenste spectrum in de lichtstraal enz. Deze bewerkingen worden herhaald, totdat bij de verticale verplaatsing van de plaat de waterband met de schaduw van den thermodraad blijft samenvallen. Bij de door ons gebruikte cassette is er een groot verschil in ligging van de spectra op de plaat. De eene zijde heeft blijkbaar een andere ligging dan de andere. Het is daarom noodig voor elke plaat deze instelling uit te voeren. Na deze instelling wordt het spectrogram op de goede hoogte gebracht. We doen dit door de plaat een weinig omhoog of omlaag te brengen met behulp van de hoogteschroef, waarmede het kleine raam is opgehangen aan den staal draad. Ondertusschen nemen we op het voor het thermo-element aangebrachte koperen plaatje den stand waar. We stellen het eerste spectrum zoo in, dat de ronde opening, waardoor het licht op het thermo-element valt, in het midden van het spectrum is geplaatst. Na deze voorbereidingen kunnen we met de meting van de zwartingen beginnen. Door verschuiving van het groote raam brengen we de spectraallijn van het element, waarvan we het gehalte



willen bepalen, op de schaduw van het thermo-element. We stellen nu opnieuw scherp door de plaat in de as van het licht iets te verschuiven met behulp van de beschreven stelschroef van het plaatje, waarop de fotografische plaat rust. Vervolgens schuiven we den sluiters in de lichtstraal en controleeren den 0-stand van den galvanometer. We kunnen met een stelschroef den kijker, waardoor we de waarneming doen, een weinig in horizontale richting verplaatsen. Hierdoor is het mogelijk de kruisdraad van den kijker met het 0-punt van de schaal te laten samenvallen. De door Zeiss geleverde kijker bezit een kruisdraad, waarbij het snijpunt van de twee draden als richtpunt bedoeld is. De galvanometer van Moll bezit een zeer klein en licht spiegelkje — een noodzakelijkheid voor de snelle instelling — en dit heeft tot gevolg, dat het niet volkomen vlak is. Hierdoor is het noodig niet van het kruispunt gebruik te maken, maar van een van de kruisdraden, die dan verticaal gesteld wordt. Door metingen, die we bij de fouten van de apparatuur beschrijven, konden we ons overtuigen, dat de kleine afwijkingen in het spiegelkje bij de door ons uitgezochte opstelling geen invloed op de aflezing van den uitslag van den galvanometer hadden.

Na de instelling van het 0-punt, wordt de spectraallijn langzaam horizontaal voor langs het thermo-element geschoven. We kunnen deze verschuiving waarnemen door de projectie van de plaat ten opzichte van de schaduw van het thermo-element te volgen. Inderdaad is dit het begin van de meting. Hebben we echter de plaats van de lijn ten opzichte van het thermo-element ten naaste bij bepaald, dan volgen we het resultaat van de verschuiving verder door den uitslag van den galvanometer waar te nemen. De spectraallijn heeft een bepaalde breedte, die het gevolg is van de breedte van de spleet en de strooiing van het licht in de gelatine van de fotografische plaat. De zwarting is over deze breedte niet overal gelijk maar bezit ergens, soms in het midden, in andere gevallen, waar de gemeten lijn uit meer lijnen is samengesteld, die niet door de spectrograaf geanalyseerd worden, aan een zijde, de grootste waarde. We meten met den galvanometer de grootste zwarting. Dat wil zeggen, dat we den kleinsten uitslag van den galvanometer — die we op het optisch zwaartepunt van de spectraallijn waarnemen — als maat voor de zwarting aannemen. Voor elke bepaling van de zwarting voeren we nog een tweede meting uit door den galvanometeruitslag te meten bij het op het thermo-element stellen van een plaats van de plaat, die naast de spectraallijn is gelegen. De uitslag van den galvanometer bij het meten van de lijn noteeren we als  $L$ , die bij het meten van den achtergrond noteeren we als  $A$ . Voor het opschrijven van de verschillende metingen hebben we gestencilde vellen papier, waarop deze systematisch kunnen worden aangegeven. Een voorbeeld hiervan is in tabel 6 weergegeven.

Bij het meten van een serie lijnen is het natuurlijk noodig de meting van de zwarting van den achtergrond altijd op denzelfden afstand van de spectraallijn uit te voeren. De homogeniteit van den achtergrond is niet

TABEL 6.

Meet-schema No 136'

Onderwerp: K-bepaling in meststoffen					Opn.schema: No 136 Plaat No 136		Ion K	
No	Oplossing	L	A	L/A × 1000	L/A × 1000	een- heden		
1								
2							% K	% st.
3		891	996	894				
4	10	896	1013	884	889	10		100
5		797	1020	782				
6	15	829	1011	820	799	15		100
7		737	1020	722				
8	20	765	1007	760	741	20		100
9		829	1012	819				
10	a	873	1021	855	837	12,9	30,8	
11		872	1033	844				
12	b	867	1026	845	844	12,5	29,8	
13		799	1009	792				
14	c	805	999	806	799	15,0	14,3	
15		701	1001	700				
16	d	705	979	721	710	19,95	19,0	
17		717	978	733				
18	e	733	975	752	743	18,1	14,4	
19		759	979	776				
20	f	759	974	779	777	16,2	12,9	
21		788	1003	786				
22	g	791	981	806	796	15,15	12,0	
23		778	1008	772				
24	h	775	1005	772	772	16,5	13,2	
25		761	993	768				
26	i	740	998	742	755	17,55	21,0	
27		739	992	745				
28	k	736	1000	736	740	18,3	21,9	
29		760	1005	756				
30	l	759	1004	756	756	17,4	21,0	
31		759	1018	746				
32	m	753	1010	745	745	18,0	21,4	
33		909	1022	890				
34	10	895	1014	883	886	10,0		100
35		811	995	816				
36	15	796	1022	779	798	15,1		101
37		702	1009	696				
38	20	722	1022	706	701	23,8		119
39								
40								

Opmerkingen:

Datum: 21-III-40

Par.: S

van dien aard, dat groote verschillen in den afstand toe te laten zijn. Om dit op een eenvoudige manier uit te voeren zijn op het scherm naast de schaduw van het thermo-element twee potloodlijnen aangebracht. Deze liggen op ongeveer 1,5 cm afstand van de plaats van het thermo-element op het scherm. Voor het meten van den achtergrond wordt nu de projectie van de spectraallijn op deze potloodlijn ingesteld. We bereiken hiermede een voldoende nauwkeurige en reproduceerbare meting van den achtergrond, zooals ons verschillende proeven aantoonde.

Is de meting van de spectraallijn van het eerste spectrum uitgevoerd, dan wordt de plaat met behulp van het mechaniek een spectrum omhoog geschoven. Het scherp stellen van de plaat wordt weer op de beschreven manier uitgevoerd en de tweede lijn gemeten. In het begin van een serie metingen moet tusschen de meting van twee spectra het 0-punt van den galvanometer gecontroleerd worden. Na een aantal metingen heeft men snel een indruk over het verloop van het 0-punt en kan de correctie tusschen twee, drie of meer spectra worden uitgevoerd.

Op de beschreven wijze worden nu alle lijnen van het betreffende element op de achtereenvolgens opgenomen spectra gemeten. Eenige moeilijkheden bieden de zeer zwakke lijnen, die op het scherm slecht of niet zichtbaar zijn. Men neemt dan echter voor de verschuiving van de plaat een bepaalde korrelgroepeering van het zilver in het oog en verstelt deze over den afstand tusschen de potloodlijn en de schaduw van het thermo-element op het scherm. De meting van de spectraallijn ondervindt door de aflezing van den galvanometer geen bezwaren.

Voor de meting van een andere spectraallijn geldt hetzelfde. Het verticaal stellen is echter al uitgevoerd, zoodat men direct de meting van de lijn kan beginnen. Soms komt het voor, dat het scherp stellen van de projectie op het scherm niet met de beschreven stelschroef kan worden uitgevoerd. Dit is het geval, als de plaat een andere glasdikte heeft dan de vorige. Men moet nu scherpstellen door het verstellen van het microscoop van den fotometer. Het gevolg hiervan is, dat de hoeveelheid licht, die op het thermo-element valt, een ander deel van de totale hoeveelheid is, omdat de vergrooting ter plaatse anders is. Men mag dit daarom wel bij een serie metingen doen, waarbij de standaard onder dezelfde omstandigheden wordt gemeten, echter nooit gedurende het meten van één serie lijnen. Ook komt het soms voor, dat de uitslag van den galvanometer minder gewenschte waarden aanneemt (te hoog of te laag). Men is dan genoodzaakt het thermo-element te verplaatsen. Door dit dichterbij het microscoop te brengen wordt de uitslag vergroot, door het verder van het microscoopje af te zetten verkleind. Om dezelfde redenen als de verstelling van het microscoop gedurende een serie metingen verboden is, mag ook het thermo-element niet bij een serie metingen verplaatst worden. Men doet goed, den grootsten uitslag van den galvanometer vooraf vast te stellen door den achtergrond van de plaat even snel in verticale richting door te meten. Indien de eerste opname de zwakste

standaard-oplossing vertegenwoordigt, dan is het alleen noodig de uitslag van den galvanometer bij den achtergrond van dit spectrum op te nemen om zeker te zijn, dat men bij de verdere metingen niet op niet af te lezen waarnemingen stuit.

Nadat de spectraallijnen zijn uitgemeten, bepaalt men het quotient  $L/A$  en vermenigvuldigt dit met 1000. De zoo berekende maat voor de zwarting, die we  $Q$  noemen, wordt nu voor de standaard-oplossingen grafisch tegen de concentratie uitgezet. Van de onbekende oplossingen is door interpolatie op de geconstrueerde curve het gehalte te vinden. Door de verdunning en de hoeveelheid stof, die in oplossing werd gebracht, in rekening te brengen, is het bestanddeel quantitatief bepaald.

## HOOFDSTUK IV

### DE BEREKENINGSMETHODE EN HARE NAUWKEURIGHEID

In het eerste hoofdstuk, waar we de verschillende methoden, die bij de spectraalanalyse worden toegepast, beschreven, waren we reeds in staat er op te wijzen, dat voor de spectraalanalyse met vlamspectra alleen de interpolatie-methode kan worden toegepast.

Als maat voor de zwarting kan bij eerste benadering de met het oog geschatte dikte van de spectraallijn dienst doen. Het is duidelijk, dat dit slechts een ruwe benadering geeft, die zelden wordt gebruikt.

Met behulp van een fotometer is de zwarting veel beter te bepalen. In het vorige hoofdstuk beschreven we al, hoe we haar in een tweetal galvanometeruitslagen vastlegden.

De ruwste quantitative maat, die we voor de zwarting van de lijn kunnen gebruiken, is de uitslag van den galvanometer op het optisch zwaartepunt van de spectraallijn. We noemen het zoo gevonden getal L.

Aan deze L kleven een paar fouten, die we zullen bespreken.

De zwarting, die op de fotografische plaat op de plaats van de spectraallijn ontstaan is gedurende de opname en het daaropvolgende ontwikkelen, is samengesteld uit de zwarting van de lijn en de zwarting van den achtergrond ter plaatse. We hebben immers reeds gezien, dat het spectrum van de vlam uit een min of meer gelijkmatigen band bestaat. Door L als waarde voor de lijn alleen aan te nemen maken we een fout, die relatief het hoogste zal zijn bij de lage concentraties. Indien de fotografische plaat volkomen homogeen was en we geen fouten in de belichting maakten, zou deze fout een systematische zijn, die door het gebruik van de standaard-oplossingen wegvalt. Dit is echter niet het geval.

Ook bij het spectrografeeren van mengsels, waar de mogelijkheid bestaat, dat van sommige zouten molecuul-banden op het spectrum komen, is de zwarting van den achtergrond niet constant.

Een derde foutenbron is de onregelmatigheid van de belichtingslamp van den fotometer. De voeding van deze lamp gebeurt met een accu om een zoo klein mogelijke variatie in de spanning te krijgen; toch verloopt ze gedurende een serie metingen merkbaar. In enkelvoudige oplossingen, waar maar één kation aanwezig is, kunnen we met L een voldoende benadering van de juiste zwarting verkrijgen, zooals we later zullen

zien. In gevallen, waar meer kationen aanwezig zijn kunnen we vooraf voorspellen, dat de meting van  $L$  alleen niet nauwkeurig genoeg zal zijn.

Er zijn dan ook verschillende correctie-methoden voorgesteld. De eenvoudigste hiervan is die, welke door HEYES<sup>102</sup> is toegepast. Deze bepaalt het verschil ( $V$ ) tusschen de zwarting van den achtergrond en de zwarting van de lijn, waarbij de zwarting in den uitslag van den galvanometer wordt uitgedrukt. Indien we den uitslag van den galvanometer bij het meten van den achtergrond  $A$  noemen, dan is  $V = A - L$ .

Deze correctie laat zich niet theoretisch verklaren. Dat ze bij toepassing in eenvoudige gevallen goede resultaten geeft, meenen we met de volgende feiten te kunnen toelichten.

Bij de toepassing op de bepalingen van de enkelvoudige oplossingen (zie hoofdstuk VII) komen in de spectra geen banden van eenige betekenis voor. Dat wil dus zeggen, dat de achtergrond van alle spectra gelijk gezwart is. De correctie komt dan alleen neer op het aftrekken van  $L$  van

een constante waarde  $A$ . Het gebruik van  $V$  is daarom in sommige gevallen toegestaan, maar bezit geen enkel voordeel boven het gebruik van  $L$ .

In gevallen, waar wel verschillen in den achtergrond tusschen de spectra van de standaard-oplossingen en de onbekende oplossingen voorkomen, is het gebruik van  $V$  als maat voor de zwarting onjuist.

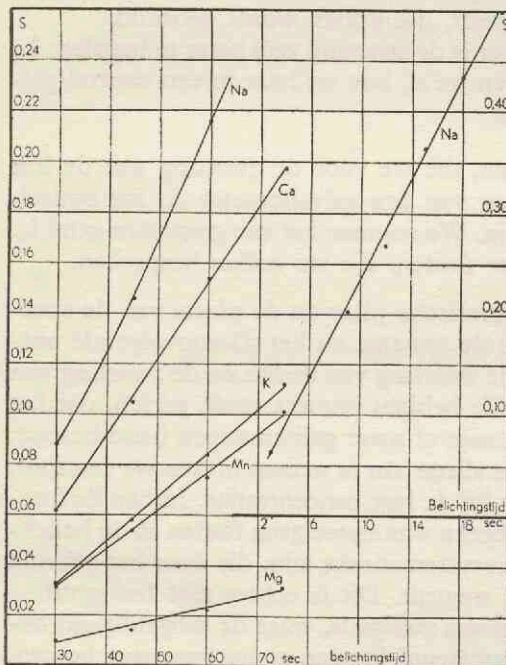


Fig. 14.

de licht-intensiteit en op de ordinaat de zwarting ( $S$ ) wordt uitgezet, heeft een s-vormig verloop. Bij de lage intensiteiten is  $S$  evenredig met de intensiteit van de belichting, bij de hoogere met de logarithme daarvan, om later weer af te buigen. We werken bij de quantitative spectraalanalyse met vlamspectra in het algemeen met de lagere intensiteiten,

waarbij S hoogstens 0,5 bedraagt. In dit gebied is S recht evenredig met de intensiteit van de belichting. We controleerden dit aan eenige opnamen, waarbij de belichtings-tijd gevarieerd werd (zie figuur 14).

Verder blijkt bij variatie van den belichtings-tijd bij het opnemen van spectrogrammen van eenvoudig samengestelde oplossingen, dat zowel L als A lineaire functies van den belichtingstijd zijn (zie figuur 15).

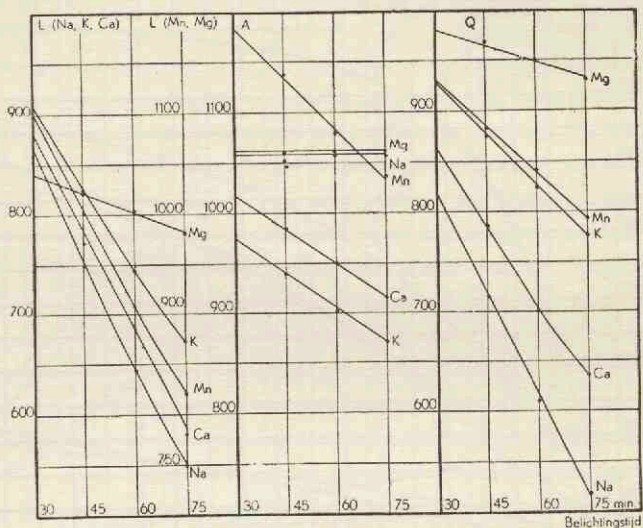


Fig. 15.

De juiste correctie-methode voor de meting van L is die, welke door LUNDEGÅRDH<sup>103</sup> is aangegeven. We gaan hierbij uit van de juiste betrekking tusschen de zwarting en de intensiteit:

$$\log \frac{I_0}{I_L} = \log \frac{I_0}{I_1} + \log \frac{I_0}{I_A} \quad *)$$

Dit kunnen we in verband met I blz. 21 uitwerken tot  $\frac{I_0}{I_1} = \frac{A}{L}$ .

We noemen dit quotiënt Z ( $Z = A/L$ ). We maken meestal van de reciproke waarde vermenigvuldigd met 1000 gebruik. We noemen dit quotiënt Q ( $Q = 1000 L/A$ ).

In navolging van de gewone methode der fotometrie kunnen we ook als maat van de zwarting  $S = \log Z$  gebruiken.

Uit de bepaalde uitslagen van den galvanometer en de daarop volgende berekening is het mogelijk de betrekking tusschen de concentratie (c) en de zwarting (L, V, Q, Z of S) vast te stellen. Meestal doen we dit door middel van een grafische voorstelling en zoo kunnen we de (L,c), (V,c), (Q,c), (Z,c) en (S,c) curve construeeren. Het type van deze curven is in de figuren 16, 17, 18 en 19 aangegeven. We hebben in het algemeen bij onze bepalingen van de (Q,c) curve gebruik gemaakt. De (L,c) en (V,c) curven kunnen we voor de toepassing van de spectraalanalyse op samengestelde stoffen niet gebruiken. De bruikbaarheid van

\*) Index A slaat op achtergrond, L op lijn + achtergrond, I op lijn alleen.

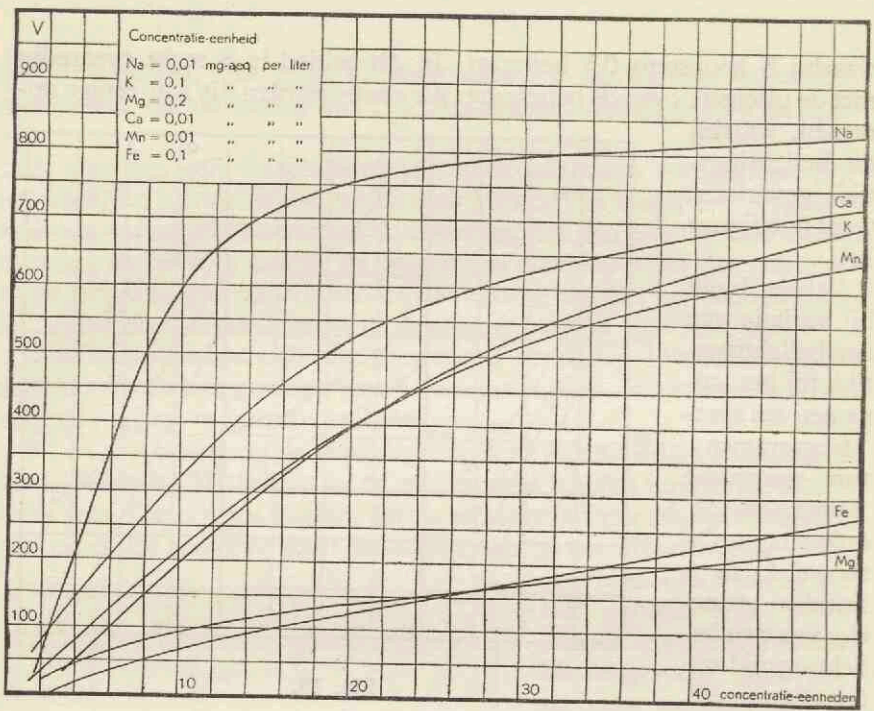


Fig. 16. De (V,c) curven.

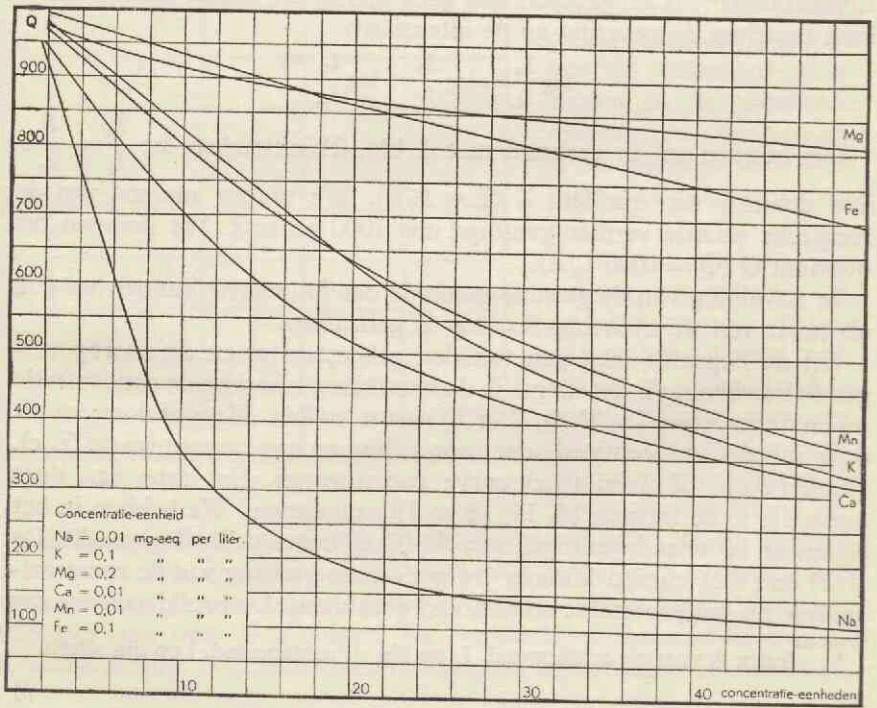


Fig. 17. De (Q,c) curven.



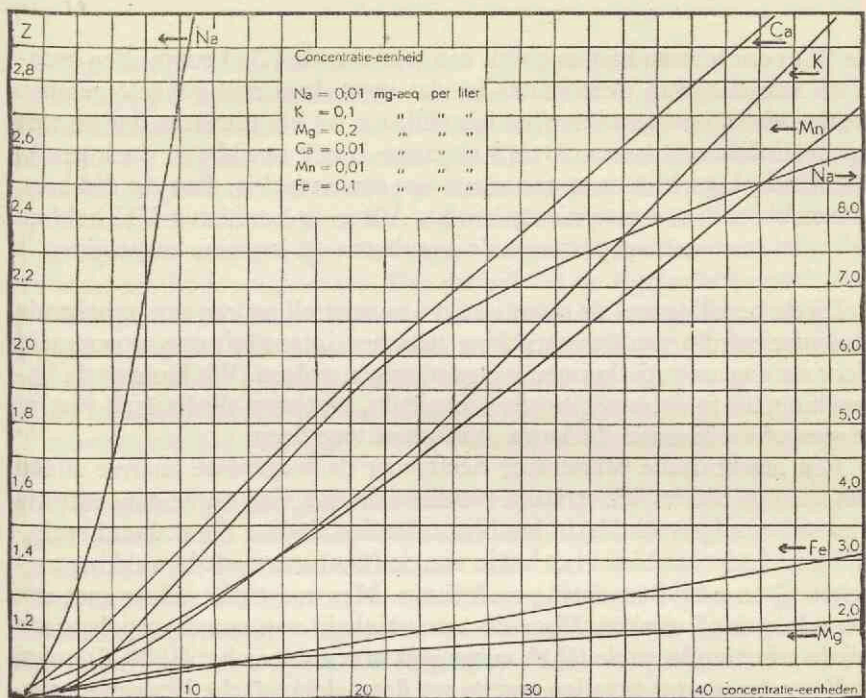


Fig. 18. De (Z,c) curven.

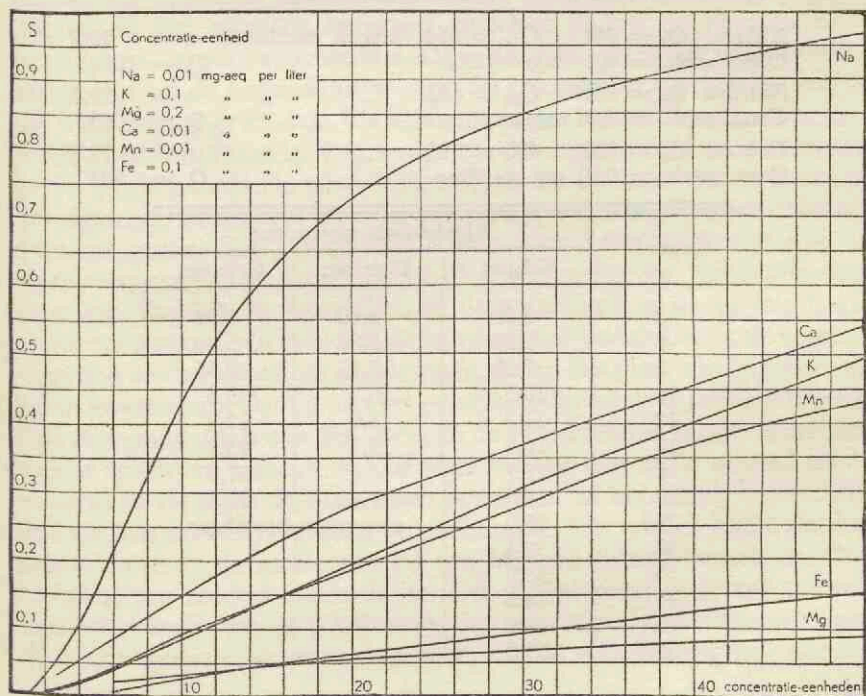


Fig. 19. De (S,c) curven.

de (Z,c) curve is volkomen gelijk aan die van de (Q,c) curve. Een praktisch voordeel van deze laatste is, dat men altijd met geheele getallen werkt, wat aangenamer en overzichtelijker is bij het uitzetten der punten op het millimeterpapier. De (S,c) curve is ook bruikbaar, doch maakt het noodig logaritmen op te zoeken, wat een nadeel is, daar dit tijd kost. We hebben deze curve niet gebruikt. Alleen in hoofdstuk VII hebben we alle curven toegepast om de resultaten te kunnen vergelijken.

Bij de bepaling van de quantitative samenstelling van een onbekende stof met behulp van de betrekking tusschen intensiteit van uitgestraald licht en concentratie kunnen we twee wegen volgen. We kunnen de betrekking, die in de curve wordt uitgedrukt, trachten algebraïsch vast te leggen of we kunnen dit langs grafischen weg doen.

Een algebraïsche verwerking heeft voor de toegepaste analyse alleen beteekenis, indien het verband tusschen de zwarting en de concentratie van eenvoudigen aard is, in het bijzonder dus, indien dit verband rechtlijnig is. Inderdaad is in het begin van de (Q,c) curve de betrekking tusschen Q en c bij benadering rechtlijnig. Men moet dan echter met een beperkt gebied werken. Door de aanwezigheid van een drempelwaarde bij de zwarting loopt de (Q,c) curve niet precies door het (1000, 0) punt.

Voor een aantal gevallen pasten we deze algebraïsche bewerking toe. We geven hiervan eenige voorbeelden. (De indices, welke bij de Q geplaatst worden, geven de overeenkomstige concentratie in eenheden weer; q is het verschil in Q voor een eenheid).

<i>Kalium</i> $Q_4 = 961$	$Q_{14} = 854$	hieruit berekend:	$q = 10,7$
Conc. eenh. = 0,1	mg-aeq/liter		$Q_0 = 1004$
<i>Natrium</i> $Q_4 = 949$	$Q_{14} = 651$	„ „	$q = 29,8$
Conc. eenh. = 0,01	mg-aeq/liter		$Q_0 = 1068$
<i>Calcium</i> $Q_4 = 938$	$Q_{14} = 799$	„ „	$q = 13,9$
Conc. eenh. = 0,01	mg-aeq/liter		$Q_0 = 994$

Gegeven	Algebraïsch gevonden:		
	Kalium	Natrium	Calcium
2	2,90	2,60	1,94
6	5,80	5,86	5,40
8	7,38	7,72	8,34
10	10,8	10,7	9,8
12	11,7	11,9	12,4
16	16,4	15,7	15,3
18	17,7	16,8	17,0
20	19,6	17,4	17,6
25	25,0	niet meer bruikbaar	
30	32,4		
35	38,0		
40	44,3		
45	49,5		
50	53,5		

In het begin van de curve, bij kalium tusschen de concentraties 0,4 en 3,0 mg-aeq per liter, bij natrium tusschen 0,04 en 0,15 mg-aeq per liter en bij calcium tusschen 0,04 en 0,15 mg-aeq per liter, is de algebraïsche methode toe te passen. De fouten zijn daar van dezelfde orde als die, welke bij de grafische berekening gemaakt worden. Hier zal de snelheid en de voorkeur van dengene, die de methode toepast, moeten beslissen. In het gebied, waar de (Q,c) curve gaat buigen, is men natuurlijk op de grafische methode aangewezen. Een nadeel van de algebraïsche methode is het beperkte gebied, waarbinnen de rechtlijnige betrekking geldig is. Voor het bepalen van concentraties, waarvan men vooraf, hetzij door een oriënteerende bepaling, hetzij langs anderen weg het gehalte ten naaste bij kent, is ze echter fraai. Haar nauwkeurigheid hangt enkel af van de nauwkeurigheid van Q en wordt dan ook alleen daardoor begrensd.

In de meeste gevallen zal men echter van de grafische berekening gebruik maken. Men kan dit op twee manieren doen. Het is mogelijk een normaalcurve te construeeren, zooals onder meer door LUNDEGÅRDH<sup>104</sup> wordt toegepast. Ze berust op het verschijnsel, dat bij het spectrografieeren onder nauwkeurig vastgestelde omstandigheden de (Q,c) curve altijd denzelfden vorm heeft. De ligging is echter verschillend; de curve „draait” om het (1000, 0) punt. Men stelt nu eerst aan de hand van een aantal zeer nauwkeurig opgenomen spectrogrammen den vorm van de curve vast en teekent deze op een groote schaal. Bij het opnemen van de onbekende oplossing worden ook eenige standaard-oplossingen opgenomen en het quotiënt berekend tusschen de op de normaalcurve bepaalde en de ware concentratie. Door de gehaltebepaling van de onbekende stof op de normaalcurve met dit quotiënt te corrigeeren wordt het ware gehalte gevonden. We hebben kunnen vaststellen, dat deze methode goed bruikbaar is. Van eenige berekeningen van deze quotiënten geven we de waarden in tabel 7. Het blijkt, dat de vorm van de curve in het algemeen constant is afgezien van eenige waarden, die geen constant quotiënt geven. Dit verschijnsel wordt door LUNDEGÅRDH<sup>105</sup> aan de eigenschappen van de fotografische plaat toegeschreven. Dit is ook onze meening. Zouden de verschillen in de zwarting van de verschillende series opnamen alleen veroorzaakt worden door verschillen in de verstuiwing, dan zou het quotiënt van alle ionen, die op één plaat zijn opgenomen, gelijk moeten zijn. Dat dit niet het geval is, blijkt uit de cijfers van tabel 7. Ook de veranderingen in den vorm en de verschillen in hoogte-instelling van de spleet ten opzichte van de vlam hebben niet zoo'n invloed als de verschillen tusschen de quotiënten bedragen. In hoofdstuk V beschrijven we den invloed van deze veranderingen. Uit tabel 7 blijkt, dat het gebruik van de normaalcurve tot een bepaald gebied beperkt is. Ook LUNDEGÅRDH merkte dit reeds op. Dit gebied komt ongeveer overeen met het gedeelte van de (Q,c) curve, dat ten naaste bij recht loopt. Voor dit rechte gedeelte is het te begrijpen, dat de verschuiving kan worden

TABEL 7.

Berekening van de quotiënten verkregen uit de gevonden concentratie met behulp van de normaalcurve en de ware concentratie.

Als normaalcurve doen de bepalingen van een serie opnamen van 25-VIII-1938 dienst.

Plaat 104 opgenomen 6-XI-'39				Plaat 85 opgenomen 15-V-'39				
relat. conc.	Na	K	Ca	relat. conc.	Na	K	Mg	Ca
2	0,51	1,03	0,52	2	0,40	0,60	0,25	0,53
4	0,39	0,83	0,45	5	0,28	0,44	0,29	0,48
6	0,38	0,62	0,39	10	0,31	0,46	0,34	0,53
8	0,38	0,58	0,45	20	0,33	0,60	0,26	0,62
10	0,42	0,66	0,42	30	0,35	0,67	0,31	0,69
12	0,39	0,59	0,45	40	0,37	0,68	0,27	0,78
14	0,39	0,60	0,46	50	0,40	0,72	0,26	0,83
16	0,38	0,61	0,43					
18	0,36	0,59	0,43					
20	0,34	0,58	0,40					
25	0,33	0,58	0,39	2	0,40	0,56	0,20	0,38
30	0,34	0,63	0,47	5	0,23	0,43	0,18	0,38
35	0,36	0,66	0,52	10	0,22	0,43	0,15	0,36
40	0,35	0,67	0,52	15	0,33	0,44	0,13	0,40
45	0,36	0,69	0,57	20	0,24	0,48	0,14	0,43
50	0,37	0,70	0,63	30	0,23	0,52	0,19	0,44
				40	0,22	0,52	0,13	0,48
				50	0,27	0,52	0,13	0,49

voorgesteld door een draaiing om het (1000, 0) punt. Volkomen juist is het echter niet, daar de drempelwaarde van de fotografische plaat hier ook van invloed is. Uit de gevonden quotiënten blijkt tevens, dat in het gebied, waar de normaalcurve kan worden toegepast, de afwijkingen betrekkelijk groot zijn. Dit heeft het nadeel, dat voor een betrouwbaar gemiddelde toch verschillende standaard-oplossingen moeten worden ingeschakeld. Het voordeel om door middel van de normaalcurve meer ruimte op de plaat te verkrijgen voor de onbekende oplossingen, gaat hiermede verloren. We hebben maar een matig gebruik van de standaardcurven gemaakt. We passen haar echter bewust toe bij het teekenen van de curve voor de opgenomen standaarden, door gebruik te maken van een mal, die het best op de normaalcurve past. Het ook door LUNDEGÅRDH aangehaalde bezwaar, dat er soms platen voorkomen, waarbij de curve — door sluijer of andere eigenschappen van de fotografische plaat — in de richting van beide assen verschoven is, wordt hiermede onderzocht.

Indien we telkens voor een serie opnamen een nieuwe curve teekenen, moeten we nagaan, of de bereikte nauwkeurigheid hiervan aangepast is aan de betrouwbaarheid van de cijfers, die we voor dit doel gebruiken.

Indien we aannemen, dat de fout in de bepaling van  $Q$  1 % is — de werkelijke fout is grooter — dan schommelt deze fout bij de waarden van 300 tot 1000 voor  $Q$  tusschen 3 en 10 eenheden. Bij het gebruik van

het gewone bloc-note millimeterpapier hebben we voor 1000 eenheden 20 cm ter beschikking. Voor een drietal eenheden dus 0,6 mm, een afstand, die goed af te lezen en ook goed in te teekenen is. Voor 50 concentratie-eenheden hebben we op de x-as 25 cm ter beschikking. Indien we de aflezing met een nauwkeurigheid van 0,5 mm uitvoeren, wat zeer goed te bereiken is, dan maken we daardoor een fout van resp. 10 %, 1 % of kleiner bij de concentratie-eenheden 1,10 of grooter. Voor de concentraties kleiner dan 10 eenheden is het daarom beter de curve op een grootere schaal te teekenen.

Voor de fout van de spectraalanalytische methode is het van belang te weten, hoe groot de concentratiefout is, die bij een bepaalde fout van  $Q$  behoort.

We kunnen dit schematisch in de volgende figuur (no 20) voorstellen. Als dy het verschil is tusschen de twee waarden van  $Q$  en  $dx$  het daarbij behorende concentratie-verschil, dan is:

$$dx = dy \operatorname{tg} \alpha$$

Bij kleine tangens van den hoek tusschen de y-as en de  $(Q,c)$  curve zal de fout in de concentratie het kleinst zijn. Nu loopt de  $(Q,c)$  curve, zooals we reeds mededeelden, in het gebied van de kleine concentraties veel steiler, dan in het gebied van de hogere concentraties. De invloed van de fout in  $Q$  is in het eerste gebied kleiner dan in het tweede. We berekenen zoo de absolute fout. We werken echter bij voorkeur met de relatieve fout en deze zal in het gebied van de hogere concentraties juist hierdoor weer afnemen. Dit is een soort van fouten-compensatie, die aan de methode eigen is.

Voor de berekening van den invloed van de fout in  $Q$  moeten we om de gemiddelde waarde van  $Q$  een cirkel trekken met als straal de middelbare fout van deze  $Q$ . Door nu de raaklijnen van dezen cirkel, die evenwijdig aan de x-as liggen, te construeeren en de snijpunten hiervan met de  $(Q,c)$  curve te bepalen, kunnen we de overeenkomstige concentratiefout vinden. Voor verschillende gevallen werd dit berekend. In hoofdstuk VI geven we hierover een aantal cijfers weer.

Als laatste probleem bij de fout van de berekening hebben we nog op te lossen de vraag, hoe nauwkeurig en in hoeverre reproduceerbaar de geteekende  $(Q,c)$  curve is. We hebben dit op de volgende manier

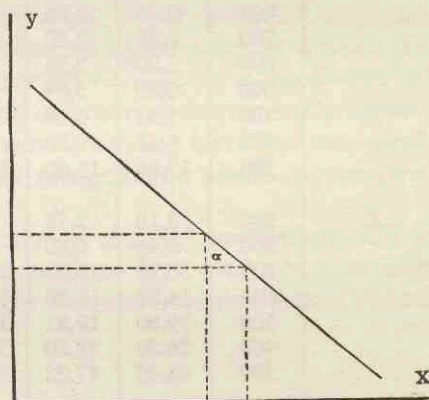


Fig. 20.

gedaan. Van een vijftal Q's, die voor de concentratie-eenheden 2, 5, 10, 20 en 50 bepaald werden, is de (Q,c) curve vijfmaal geteekend. Op elke tekening werd daarna de concentratie opgezocht, die overeenkwam met een Q van resp. 900, 800, 700, 600, 500, 400 en 300. De gevonden gehalten (in eenheden) zijn daarna gemiddeld en de middelbare fout (m) van de enkele waarneming bepaald. De resultaten van deze bepalingen zijn in tabel 8 weergegeven.

TABEL 8.

Ion	Q	Nummer van de tekening					Gem.	m
		1	2	3	4	5		
Na	900	1,34	1,24	1,32	1,30	1,30	1,30	3%
	800	2,16	2,06	2,08	2,12	2,00	2,08	3%
	700	2,40	2,40	2,20	2,40	2,12	2,31	6%
	600	2,90	2,96	2,72	2,80	2,62	2,80	5%
	500	3,80	3,84	3,80	3,72	3,75	3,78	1%
	400	5,52	5,60	5,68	5,48	5,60	5,58	1%
	300	9,18	9,20	9,20	9,18	9,32	9,22	1%
	200	17,96	16,60	17,10	18,00	17,41	17,41	3%
K	900	3,10	2,78	2,91	2,86	2,78	2,89	5%
	800	6,46	6,20	6,08	6,32	6,30	6,27	2%
	700	10,50	10,00	9,58	10,48	10,60	10,21	4%
	600	14,88	14,38	13,80	14,82	14,95	14,57	3%
	500	19,80	19,81	19,60	19,92	19,96	19,82	1%
	400	26,20	32,20	32,82	26,60	26,58	28,80	12%
	300	44,40	47,22	46,60	44,00	44,00	45,24	3%
Ca	900	1,56	1,50	1,60	1,42	1,52	1,52	2%
	800	3,44	3,60	3,58	3,58	3,60	3,56	2%
	700	6,60	6,60	6,78	6,64	6,60	6,64	1%
	600	10,80	11,00	10,78	10,80	10,82	10,84	1%
	500	15,56	15,80	15,20	16,88	15,70	15,63	2%
	400	22,60	22,10	23,10	22,40	27,20	23,48	10%

Bepalen we hieruit de middelbare fout in procenten met behulp van de quadratische rekening, dan vinden we een middelbare fout van 4,5 % voor het teekenen. Nemen we hierbij in aanmerking, dat het resultaat bijna altijd nauwkeuriger zal zijn, doordat de hogere gehalten zoo min mogelijk gebruikt worden en deze juist de grootste fouten veroorzaken, dan kunnen we zonder bezwaar besluiten, dat het teekenen van de grafiek, waaruit de gehalten worden afgelezen, binnen de foutengrens valt.

## HOOFDSTUK V

### DE NAUWKEURIGHEID VAN DE INSTRUMENTEN

De spectraalanalyse is een fysische methode, waarbij de nauwkeurigheid van de instrumenten een grootere rol speelt dan de handigheid van den experimentator. Bij deze opvatting wordt natuurlijk uitgegaan van de veronderstelling, dat de instrumenten goed gebruikt worden. De opstelling van de verschillende toestellen werd reeds in hoofdstuk III besproken. We willen hier nu nagaan, in hoeverre de genoemde apparaten in deze opstelling betrouwbaar zijn. We zullen hierbij achtereenvolgens behandelen: den fotometer, de fotografische plaat, den spectrograaf, de vlam en den verstuiver.

De verschillende fouten werden zooveel mogelijk met behulp van de foutenrekening vastgesteld; daarom gaat een kort overzicht over deze foutenrekening aan de bespreking van de instrumenteele fouten vooraf.

#### a. De foutenrekening.

De fouten, die we bij de spectraalanalytische werkwijze maken, moeten we in twee groepen splitsen: de toevallige fouten en de systematische fouten.

Bij de berekening van de toevallige fouten mogen we gebruik maken van de foutenrekening, die op de waarschijnlijkheidsrekening gebaseerd is. Bij de systematische fouten mogen we deze rekenmethode niet toepassen.

Daar we echter volgens een bepaald schema werken, zullen in het algemeen de systematische fouten, die bij de standaard-oplossingen gemaakt worden, terugkeeren bij de onbekende oplossingen. Bij de berekening van de concentratie der onbekende oplossing zullen deze wegvallen. In hoofdstuk IV bij de bespreking van de berekeningsmethodiek hebben we hierover reeds een en ander gezegd.

De systematische fouten, die kunnen optreden, doordat de lucht- of acetylendruk terugloopt, worden toevallige fouten, omdat we gedurende het opnemen dezen toevoer regelen. Alleen bij het optreden van verstoppingen van den verstuiver zullen we fouten maken, die we niet volgens de foutenrekening mogen behandelen.

Bij de foutenrekening gaan we uit van de premissen, dat alle fouten

toevallig zijn en dat de strooiing van de afwijkingen volgens een GAUSS-curve verloopt. Door KAISER<sup>106</sup> is aangetoond, dat deze voorwaarde voor de quantitative spectraalanalyse met vonkspectra vervuld is. Voor de vlamspectra is dit ook waarschijnlijk te achten. Om echter zekerheid te hebben, dat we inderdaad alleen met toevallige fouten te doen hebben, rekenden we dit voor eenige gevallen na.

Bij de foutenrekening maken we gebruik van het begrip middelbare fout, die een maat is voor de strooiing en grootte der afwijkingen van het gemiddelde. De middelbare fout wordt voorgesteld door  $m$  en met behulp van de volgende formule berekend:

$$m = \sqrt{\frac{\sum x^2}{n-1}} \quad *)$$

Indien er alleen toevallige fouten voorkomen en dus aan de GAUSS-curve voldaan wordt, liggen 50 % van de verschillen beneden 0,67  $m$  en de andere helft is dan grooter dan 0,67  $m$ . Deze kunnen we dan nog verder verdeelen in 31,73 % >  $m$ ; 15,73 % >  $m\sqrt{2}$ ; 4,55 % > 2  $m$ ; 1 % > 2,58  $m$ ; 0,27 % > 3  $m$  en 0,006 % > 4  $m$ .

Fouten > 2,6  $m$  zullen dus practisch niet voorkomen.

Op één plaat werden een veertigtal volkomen gelijke, onder dezelfde omstandigheden in de vlam verstoven, oplossingen gefotografeerd. We kregen zoo veertig spectra, waar naar onze meening alleen toevallige fouten in konden voorkomen. Deze plaat werd tien maal gemeten, waarbij na elke opmeting van de veertig Na-lijnen de plaat uit den fotometer werd genomen, weer er in werd gezet en de metingen werden herhaald. Voor een zestal ionen werd deze bewerking uitgevoerd. We kregen zoo 6 × 400 metingen. Van elke tien metingen werd de  $m$  berekend en de ligging van de gevonden afwijkingen om de middelbare fout vastgesteld door ze uit te tellen in verband met de ligging van de GAUSS-curve. De resultaten hiervan zijn in tabel 9 samengevat.

TABEL 9.

Ion	Aantal waarnemingen	Aantal waarnemingen met een fout grooter dan:					
		0,67 $m$	$m$	$m\sqrt{2}$	2 $m$	2,58 $m$	3 $m$
Na	400	223	138	53	13	1	0
K	400	216	138	68	14	2	0
Mg	400	210	125	62	17	1	0
Ca	400	242	152	62	9	1	0
Mn	400	206	121	54	18	5	0
Fe	400	194	126	59	19	2	0
Totaal	2400	1291	800	358	90	12	0
Berekend .....		1200	762	378	109	24	6

\*)  $n$  = aantal waarnemingen;  $x$  = verschil tusschen waarneming en gemiddelde.



We vinden in deze tabel een voldoende overeenkomst tusschen de gevonden aantallen en die, welke berekend werden volgens de curve van GAUSS.

Genoemde waarden zijn echter allen metingen en geven daarom alleen nog maar aan, dat *bij de meting van de zwarting alleen toevallige fouten gemaakt worden.*

We meenden dit echter eerst te moeten controleeren, daar de bepaling van het optisch zwaartepunt van de spectraallijn aanleiding zou kunnen geven tot het maken van systematische fouten. Dit te meer, daar de zwarting niet volledig mechanisch bepaald wordt, maar door met de hand de fotoplaat langzaam voor langs het thermo-element te draaien.

We moeten echter ook de strooiing nagaan van de spectra, die onder dezelfde omstandigheden zijn opgenomen. Hiervoor kunnen we dezelfde plaat gebruiken en nu de afwijkingen van de spectra onderling vaststellen, de middelbare fout hiervan bepalen en weer de ligging van de afwijkingen om m vaststellen door het uittellen van deze afwijkingen na de plaatsing in de verschillende groepen.

In tabel 10 zijn hiervan de resultaten weergegeven.

TABEL 10.

Ion	Aantal waarnemingen	Aantal waarnemingen met een fout groter dan:					
		0,67 m	m	m $\sqrt{2}$	2 m	2,58 m	3 m
Na	40	18	12	7	2	1	0
K	40	24	15	4	2	0	0
Mg	40	21	15	8	0	0	0
Ca	40	22	17	7	0	0	0
Mn	40	20	12	6	1	0	0
Fe	40	20	9	7	2	0	0
Totaal	240	125	80	39	7	1	0
Berekend .....		120	76	38	11	2	0

Ook hier is een goede overeenkomst tusschen de gevonden en de berekende aantallen. Het aantal waarnemingen is weliswaar klein, maar we meenen toch te mogen besluiten, dat we de waarschijnlijkheidsrekening bij de berekening van de fouten mogen toepassen.

Behalve van de genoemde waarde m, de middelbare fout van de enkele waarneming, zullen we gebruik maken van de middelbare fout van het gemiddelde, die als volgt wordt berekend:

$$M = \sqrt{\frac{\sum x^2}{n(n-1)}}$$

x is weer de afwijking van het gemiddelde en n het aantal waarnemingen.

Verder zullen we gebruik maken van de rekenmethode voor de voort-

planting der fouten, die we eenige malen nodig hebben. Deze voortplantings-regel zegt, dat de fout in een uitkomst gelijk is aan den wortel van de som der quadraten der middelbare fouten van de waarnemingen, waaruit de uitkomst is samengesteld. In formule schrijven we dit dus:

$$m_t = \sqrt{m_1^2 + m_2^2 + m_3^2 + m_4^2 + m_5^2 + \dots + m_n^2}$$

### b. De nauwkeurigheid van den fotometer.

De nauwkeurigheid van de maat, waarin we de zwarting van de spectraallijn uitdrukken (L, V, Q, Z of S), wordt mede bepaald door de fout, die bij de meting van deze zwarting gemaakt wordt. In hoofdstuk III beschreven we deze werkwijze. We kunnen hier volstaan met een beschouwing over de fouten, die aan deze meting kleven.

De afleesfout wordt bepaald door de kleinste lengte van de schaal, die we nog met voldoende nauwkeurigheid kunnen aflezen. De door ons gebruikte verlichte schaal is 125 cm lang en in mm verdeeld. Met behulp van den kijker met kruisdraad is een absolute nauwkeurigheid van 0,2 mm bij elke aflezing goed te bereiken.

Indien we de instelnaauwkeurigheid op 0,1 mm stellen, kunnen we de afleesfout voor de voorkomende gevallen berekenen. In tabel 11 is een overzicht hiervan gegeven, waarbij we de meest ongunstige aflezing en instelling op het nulpunt in rekening brachten \*).

TABEL 11.

*De invloed van de afleesfout op L, V, Q, Z resp. S in procenten*

L V Q	Afl- ees- fout L	Afl- ees- fout V	Afl-eesfout Q		Z	Afl-eesfout Z		S	Afl-eesfout S	
			A = 1000	A = 500		A = 1000	A = 500		A = 1000	A = 500
			100	0,3		0,4	0,3		0,6	10,0
300	0,1	0,1	0,1	0,2	3,33	0,1	0,2	0,52	0,1	0,2
700	0,1	0,1	0,1	0,1	1,43	0,1	0,1	0,15	0,1	0,3

De gevonden aflezing bij de meting van den achtergrond heeft alleen invloed bij de berekening van Q, Z en S; voor deze grootheden is de invloed van de afleesfout dan ook voor twee waarden van den achtergrond nagegaan.

In het algemeen wordt de lamp en het thermo-element van den fotometer zoo ingesteld, dat de uitslag van den galvanometer ongeveer 1000 is bij de meting van den achtergrond.

Bij de meting zal de onvermijdelijke schommeling van den galvanometer ook invloed kunnen uitoefenen. Bij onze aperiodische galvano-

\*) B.v. Q = 500 uit L = 500 en A = 1000; in het meest ongunstige geval vinden we dan:  $Q = 1000 \times (500 + 0,1 + 0,2) : (1000 + 0,1 - 0,2) = 500,4$ .

meter was geen schommeling waar te nemen. Ter contrôle berekenden we met de formule van ISING<sup>107</sup> de schommeling van den galvanometer. Deze bedroeg  $3 \times 10^{-3}$  mm, wat ver binnen de afleesfout valt.

Om de afleesfout zoo klein mogelijk te maken laten we den galvanometer over een groot traject uitslaan. Het is daarom noodig na te gaan of de uitslag van den galvanometer wel evenredig is met den opgewekten thermostroom. We gingen dit na door met behulp van een 2-volts accu verschillende stroomen door den galvanometer te voeren. Deze accu werd met verschillende weerstanden kortgesloten, terwijl de galvanometer naast een shunt van 0,1 Ohm in den stroomkring werd opgenomen. Om een eventueel klein spanningsverschil in den accu gedurende de meting waar te nemen werd na aflezing van den uitslag van den galvanometer in een reeks van hooge naar lage weerstanden dit in omgekeerde volgorde herhaald. In tabel 12 zijn een klein aantal van deze metingen weergegeven.

TABEL 12.

R in ohm	E in $\mu$ volt	Uitslag in mm	Uitslag in mm per $\mu$ volt
21000	9,52	86,2	9,05
10000	20,00	180,5	9,03
5000	40,00	357,3	8,93
3000	66,67	588,8	8,83
2000	100,00	877,3	8,77
1500	133,33	1161,8	8,71

De uitslag van den galvanometer is bij de door ons gebruikte groote uitslagen niet recht evenredig met den stroom, die door den galvanometer gaat.

Het is mogelijk de metingen hiervoor te corrigeren, daar de afwijking nu bekend is. In de practijk kunnen we den invloed echter wel verwaarloozen. Bij de bepaling van de zwarting en de berekening via de standaard-oplossingen maken we een systematische fout, die echter bij beide voorkomt en in het resultaat van de concentratieberekening wegvalt. Hiervoor is het echter noodig, dat de zwarting van den achtergrond ten naaste bij constant is. We kunnen berekenen, dat voor  $Q = 500$  — uit  $A = 1000$  en  $L = 500$  — de gecorrigeerde waarde  $500 \times 1,011$  bedraagt, voor  $A = 750$  en  $L = 375$  is de gecorrigeerde waarde  $500 \times 1,014$  en voor de waarden  $A = 500$  en  $L = 250$  vinden we na correctie  $500 \times 1,018$ . De grootste afwijking is hier 0,7 %. In de in de practijk voorkomende gevallen is de afwijking in A niet meer dan eenige tientallen, zoodat de fout ongeveer 0,1 % bedraagt. Indien echter in het spectrum banden optreden, kan de fout veel grooter worden — tot 1 % toe — en is het beter een correctie aan te brengen.

De twee besproken foutenbronnen zullen een afwijking van ongeveer 0,1 % veroorzaken.

Is nu inderdaad de meting van de zwarting met een dergelijke nauwkeurigheid uit te voeren of heeft de fotometer nog andere fouten? Om dit na te gaan hebben we van verschillende spectraallijnen vele malen de zwarting gemeten en van deze metingen de middelbare fout bepaald volgens de op pag. 80 aangegeven methode.

De nauwkeurigheid van de meting is ook afhankelijk van de variaties in de lichtbron van den fotometer, de instelnaauwkeurigheid van de fotografische plaat en de traagheid van het thermo-element en den galvanometer. Deze traagheid geeft vooral bij de bepaling van  $L$ , waarbij we het optisch zwaartepunt van de spectraallijn opzoeken, aanleiding tot fouten. Bij de bepaling van  $A$  is de verschuiving van de lijn van invloed. Voor de bepaling van de middelbare fout werden daarom diverse lijnen met verschillende achtergrond en varierende zwarting opgenomen en gemeten.

In tabel 13 worden de middelbare fouten in procenten van  $Q$ , in tabel 14 voor de Ca-lijn ( $\lambda = 4227 \text{ \AA}$ ) in procenten van  $Q$ ,  $Z$ ,  $V$  en  $S$  weergegeven.

TABEL 13.

Ion	Na	K	Mg	Ca	Mn	Fe
	% $m_Q$	% $m_Q$	% $m_Q$	% $m_Q$	% $m_Q$	% $m_Q$
900	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3
800	—	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2
700	—	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3
600	—	—	—	0,2	—	—
500	—	0,2	—	0,3	0,2	0,5
400	0,3	—	—	0,2	—	—
300	0,3	0,2	—	0,2	0,1	—
200	0,4	—	—	—	—	—
100	0,2	—	—	—	—	—

TABEL 14.

Rel. conc. eenh.	Q	$m_Q$ %	Z	$m_Z$ %	V	$m_V$ %	S	$m_S$ %
2	898	0,1	1,113	0,1	108	1,1	0,046	1,0
5	792	0,2	1,264	0,2	233	0,7	0,102	0,8
10	664	0,2	1,507	0,2	367	0,8	0,178	0,4
20	490	0,3	2,043	0,3	556	1,4	0,310	0,3
50	339	0,2	2,952	0,2	709	0,4	0,470	0,2
gem. m		0,2		0,2		1,0		0,7

De meetfout van de enkele spectraallijn bedraagt, uitgedrukt als middelbare fout der enkele waarneming, in procenten van Q of Z 0,2 % onafhankelijk van de absolute waarde van Q of Z.

Voor den licht-electrischen fotometer van Zeiss werd door KAISER<sup>106</sup> eveneens een fout van 0,2 % gevonden. De in de tabellen 13 en 14 gegeven cijfers hebben betrekking op metingen, die gedaan werden aan spectra, die één keer werden scherp gesteld, terwijl ook de hoogte-instelling ten opzichte van het thermo-element maar eenmaal plaats had.

De scherpstelling van de fotografische plaat op het scherm kon zoo worden uitgevoerd, dat zij geen invloed op de meting uitoefent. Het is echter wel noodig deze scherpstelling voor elk nieuw spectrogram te controleren, daar anders fouten tot 1 % gemaakt kunnen worden.

De hoogte-instelling van het spectrogram ten opzichte van het thermo-element heeft een betrèkkelijk grooten invloed. Dit werd op een tweetal manieren nagegaan. Een plaat, waarop 40 onder volkomen gelijke omstandigheden opgenomen spectra voorkomen, werd 10 maal in verticale richting doorgemeten. Bij elke nieuwe serie metingen werd de plaat uit den fotometer genomen en werd het eerste spectrum op een willekeurige hoogte ten opzichte van het thermo-element ingesteld. Van elke tien metingen kunnen we nu de middelbare fout bepalen en deze over de serie van 40 volgens de foutenrekening middelen. We vinden dan de middelbare fouten, die in tabel 15 zijn samengevat.

TABEL 15.

Ion	Na	K	Mg	Ca	Mn	Fe
Q	473	697	851	541	717	789
$m_Q$ in %	2,4	0,7	0,6	2,0	0,9	1,6

Deze afwijkingen zijn zeer groot en zullen op de concentratiefout een grooten invloed uitoefenen. De afwijking neemt toe bij kleinere Q, wat we door verschillende meer gedifferentieerde waarnemingen bevestigden. De golflengte van de spectraallijn heeft weinig invloed.

De cijfers van tabel 15 moeten we echter meer als een maximale fout beschouwen, daar zulke groote afwijkingen bij de normale metingen niet voorkomen. Bij het doormeten van een aantal bekende en onbekende oplossingen zullen de verschillen in den spoed van den spectrograaf en die van den fotometer beslissen.

Deze verschillen kunnen we nagaan door op het scherm een millimeter-papier te bevestigen. Stellen we nu de basis van het eerste spectrum op een bepaalde hoogte in, dan kunnen we bij elk volgend voorgeschoven spectrum den stand van de basis aflezen. Deze aflezing is niet nauwkeurig uit te voeren wegens het langzaam vervloeien van de zwar-

ting. Door de metingen eenige malen te herhalen konden we een behoorlijk gemiddelde vaststellen. De gevonden verschillen tusschen den spoed van den spectrograaf en den fotometer bedroegen op het scherm gemeten  $-0,6$  tot  $+0,9$  cm. Indien we in aanmerking nemen, dat de vergrooing van het spectrum op het scherm 135 maal is, dan is dit in werkelijkheid  $-0,004$  tot  $+0,007$  cm. Door de plaat in omgekeerden stand in het raam aan te brengen waren we in staat vast te stellen, dat de fout in den fotometer gelegen was.

*Dit spoedverschil heeft tot gevolg, dat de fout, die met den fotometer gemaakt wordt, 0,5 % bedraagt. Alleen bij zeer groote zwartingen kan ze grooter worden, maar blijft ook dan nog kleiner dan 1 %. Deze groote zwartingen komen voor bij de hooge concentraties, in welk geval de relatieve fout als concentratiefout berekend ook weer kleiner is.*

Bij het instellen van het spectrogram op het scherm moet men zeer zorgvuldig werken, daar anders het middenraam van den fotometer verschuift, wat een grooten invloed op de nauwkeurigheid heeft.

### c. De nauwkeurigheid van de fotografische plaat.

Bij het door ons ingestelde onderzoek werd alleen gebruik gemaakt van de door LUNDEGÅRDH<sup>12</sup> in zijn handleiding voorgeschreven Agfa chromo-isorapid platen. We meenden ons tot deze eene platensoort te moeten beperken, daar ons onderzoek anders te uitgebreid zou worden. De fouten, die haar oorzaak in de fotografische plaat vinden, werden op drie manieren vastgesteld.

1. Als lichtbron werd de vlam gebruikt. We gebruiken weer de reeds eerder genoemde 40 spectra, die onder gelijke omstandigheden zijn opgenomen. Nu werken we echter niet met de meetfout, maar met de afwijkingen tusschen de 40 spectra. De invloed van de meetfout is reeds bekend en we kunnen deze in rekening brengen. Voor de verschillende golflengten werden de middelbare fouten van tabel 16 gevonden.

TABEL 16.

Ion	Golflengte	Q	$m_0$ in %
Na	5890/96 Å	473	3,6
K	4044/47 Å	697	1,4
Mg	2852 Å	851	1,5
Ca	4227 Å	541	2,4
Mn	4031 Å	717	2,2
Fe	3860 Å	789	1,7

De gevonden afwijkingen bestaan uit de volgende fouten: de meet-

fout ( $m_e$ ), de verstuiwingsfout ( $v$ ), de tijdfout ( $t$ ), de fout van de vlam ( $f$ ) en de fout van de fotografische plaat ( $p$ ). We mogen dus schrijven:

$$m_o^2 = m_e^2 + v^2 + t^2 + f^2 + p^2.$$

Hiervan is bekend de totale fout  $m_o$  (tabel 16) en de meetfout (0,5 %). Ook de verstuiwingsfout is vastgesteld (zie pag 98); deze moet echter in de fout, die daardoor in de zwarting gemaakt wordt, omgerekend worden. Dit is mogelijk met behulp van de standaardcurven. We vinden uit de middelbare verstuiwingsfout van 2,0 % een fout in de zwarting ( $Q$ ) van 2,1—1,0—0,3—1,1 en 0,7 % voor respectievelijk Na—K—Mg—Ca en Mn.

De fout, die door de veranderingen van de vlam gemaakt wordt, is zeer klein en we mogen deze verwaarloozen (zie pag. 93). Ook de tijdfout is zoo klein, dat we haar niet in rekening behoeven te brengen. Indien we op deze manier de fout van de fotografische plaat berekenen, dan vinden we voor de volgende ionen een middelbare fout van:

Na—2,9 %; K—0,8 %; Mg—1,4 %; Ca—2,1 % en Mn—2,0 %.  
Middelen we deze cijfers, dan heeft de fotografische plaat een fout van 2,0 %.

2. Als lichtbron werd een Natriumlamp van Philips gebruikt, zooals deze voor de belichting van polarimeters in den handel is gebracht. De stroom van het lichtnet is niet voldoende constant om een constante spanning aan te leggen. Daarom werd in den stroomkring een extra weerstand en een voltmeter opgenomen. Met dezen weerstand was het mogelijk den stroom telkens bij te regelen, zoodat een vrij regelmatige spanning verkregen werd. Een en ander volgens het schema van figuur 21.

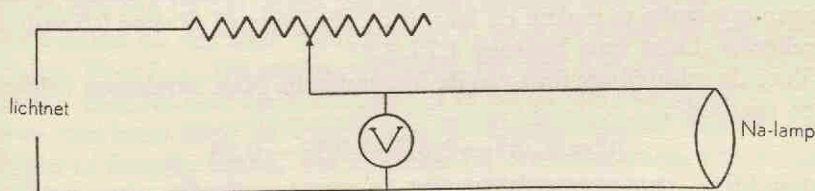


Fig. 21.

Er werd een spanning van 115 V gebruikt, waarin schommelingen van 0,5 V optraden. Ofschoon de hoeveelheid uitgezonden licht sterk wisselt met de spanning, die op de lamp staat, stelt zich het evenwicht slechts langzaam in. We mogen daarom rekenen met een schommeling in den stroom, die gelijk is aan de afleesnauwkeurigheid van den voltmeter.

De resultaten van een aantal platen zijn in tabel 17 overzichtelijk samengevat. Voor de meting werd niet de sterke Na-lijn, maar werden eenige A-lijnen gebruikt.

TABEL 17.

Plaat	Golfenlge	Aantal waarnemingen	Q	m <sub>Q</sub> in %
A	5682 Å	39	284	8,7
	4334 "	39	827	1,3
	4014 "	39	568	2,3
B	5682 "	9	271	2,4
	4334 "	9	794	0,7
	4014 "	9	590	1,0
C	5682 "	40	172	21,0
	4334 "	40	809	1,3
	4014 "	40	507	6,3
D	3294 "	30	757	1,1
	4266 "	30	874	0,7
E	3294 "	20	808	0,9
	3294 "	20	692	1,4

Berekenen we hiervan het gemiddelde onder het uitschakelen van de zeer hoge cijfers, die op de lage Q's betrekking hebben, dan vinden we volgens de quadratische rekening een middelbare fout van 2,76 %. Deze waarde moet weer gecorrigeerd worden voor de schommelingen in de lamp, de meet- en tijdfout. De tijdfout is klein en bedraagt 0,2 seconde, dit is een afwijking in Q van resp. 0,1 en 0,2 % bij een Q van 600 en 270. Deze berekening had plaats met behulp van de tijd-zwartingscurve, die gemaakt werd om de juiste instelling van de lamp ten opzichte van de spleet op te zoeken.

De meetfout bedraagt weer 0,5 %. De fout, die ontstaat door de schommelingen van de spanning, werd berekend door bij eenige spanningen opnamen te maken en hieruit de afwijking in Q voor 0,5 volt te berekenen. Deze fout bedroeg 1,75 %.

Voor de middelbare fout van de fotografische plaat berekenen volgens deze methode:

$$p^2 = 2,76^2 - 1,75^2 - 0,5^2 - 0,2^2$$

$p = 2,0$  %, wat overeenkomt met de eerste methode.

3. Als lichtbron werd een gloeilampje gebruikt met een spanning van 5,10 volt en een stroomsterkte van 3,62 ampère. De voeding van het gloeilampje geschiedde met een accu, terwijl spanning en stroomsterkte regelmatig gecontroleerd werden.

Ofschoon we met een zeer nauwe spleet werkten, bestond het opgenomen spectrum niet uit waar te nemen lijnen; de dispersie van den spectrograaf was hier niet groot genoeg voor. Van een der banden, waaruit het spectrum bestond, werd het optisch zwaartepunt bepaald en hierbij de uitslag van den galvanometer genoteerd. Bij elke serie



metingen werden de eerste metingen herhaald om een correctie te kunnen aanbrengen voor het verloop van de gloeilamp van den fotometer gedurende de meting. Hierbij was het natuurlijk noodig deze zoo uit te voeren, dat het tijdsverloop tusschen de metingen constant was.

Na correctie voor de meetfout bedroeg de middelbare fout van de uitslagen van den galvanometer 1,2 %. Voor de berekening van Q hebben we twee uitslagen van den galvanometer noodig; de fout wordt dan  $\sqrt{2} \times 1,2^2 = 1,7$  %.

*De middelbare fout van de enkele waarneming, die door de fotografische plaat gemaakt wordt, bedraagt in het gebruikte zwartingstraject 2,0 %, ook nu weer uitgedrukt als percentage van de maat voor de zwarting. Dit is de grootste toevallige fout van de spectrografische analyse-methode. Voor we verbeteringen in de apparatuur gaan aanbrengen is het noodig een fotografische plaat ter beschikking te hebben, die een veel kleinere fout bezit.*

Door KAISER<sup>106</sup> werd ook de fout van de fotografische plaat vastgesteld. De door hem gebruikte platen waren harde fotomechanische platen. De fout bedroeg bij deze platen op kleinen afstand 0,83 %; op grootere afstanden — groter dan 12 mm — 2,1 %. Daar wij bij onze analyse-methode over de geheele plaat spectra opnemen, die met elkaar in verband worden gebracht, is onze fout over dezen geheelen afstand bepaald. Bij een verschil van ligging van de spectraallijn van 80 mm vinden we de fout van 2,0 %; dit komt goed overeen met de waarnemingen van KAISER aan andere platen gedaan.

Uit tabel 16 blijkt duidelijk, dat de grootte van de fout toeneemt met de afname van Q. Dit wordt veroorzaakt door de fout van de L-meting. We vonden bij een serie metingen van L en A de volgende middelbare fouten. Voor L = 592 een  $m_L$  van 2,4 % en voor A = 1041 een  $m_A$  van 0,5 %. Behalve deze onderste grens is er echter ook een bovenste. Deze is te verklaren door de ligging van de zilverhalogenide korrels. Deze liggen in hoopjes bijeen, wat duidelijk bij een vergrooting van de plaat te zien is en geven vooral bij de kleine zwartingen een groote fout in de opname.

#### d. De tijdfout.

De tijdfout van de fotografische plaat werd vastgesteld door van één oplossing bij verschillende belichtingstijden opnamen te maken. Hiervoor werden groote intervallen gekozen en wel 30, 45, 60 en 75 seconden. Uit de bepalingen van Q werd daarna een tijd-concentratie curve geconstrueerd waaruit de concentratie voor verschillen in belichting van 0,2, 1 en 5 seconden is berekend. De gevonden gehalten zijn in tabel 18 opgenomen.

TABEL 18.

Ion	Q <sub>60 sec</sub>	Belichtingstijd				
		55 sec	59 sec	59,8 sec	60 sec	61 sec
Na	609	91 %	98 %	100 %	100 %	102 %
K	824	91 %	97 %	99 %	100 %	102 %
Mg	950	89 %	96 %	99 %	100 %	104 %
Ca	701	90 %	98 %	100 %	100 %	102 %
Mn	841	91 %	98 %	100 %	100 %	101 %

Het is duidelijk, dat de fout, die door verschillen in belichting gemaakt wordt, zeer klein is.

De opname, die 60 seconden duurt, behoeft geen grotere fout dan 0,2 seconden in den belichtingstijd te hebben. Door verschillende malen het stophorloge op een vooraf vastgesteld punt te stoppen werd nooit een grotere fout gemaakt. We mogen aannemen, dat bij het bedienen van den sluiters met dezelfde nauwkeurigheid gewerkt kan worden.

*De tijdfout, uitgedrukt als fout van de concentratie, bedraagt ongeveer 1% en is kleiner dan de andere fouten, die bij de spectraalanalyse gemaakt worden.*

#### e. De nauwkeurigheid van den spectrograaf.

De afwijkingen, die door den spectrograaf veroorzaakt worden, werden niet nader gecontroleerd. We mogen aannemen, dat door de stevige opstelling alle verschuivingen gedurende het opnemen voorkomen worden. Fouten, die ontstaan, doordat de spleet bij bepaalde golflengten minder scherp op de plaat wordt afgebeeld, komen zoowel in de standaard-oplossingen als in de onbekende oplossing voor. De spectrograaf is ingesteld en ondergaat geen veranderingen, zoodat alles volkomen reproduceerbaar is met hoogstens een zeer kleine fout door de verschillen in kamertemperatuur.

#### f. De nauwkeurigheid van de vlam.

De fouten, die hun oorzaak in de vlam vinden, moeten we zoeken in de veranderingen, die er in de vlam kunnen optreden. Deze veranderingen zijn het gevolg van variatie in den lucht- en acetylendruk en uit zich in vormveranderingen en wijzigingen van temperatuur en evenwichten. De veranderingen in temperatuur en evenwichten geven een andere lichtemissie; de veranderingen in den vorm brengen een ander gedeelte van de vlam voor de spleet van den spectrograaf. Dit gedeelte zal een hogere of lagere temperatuur hebben en ook in volume kunnen verschillen.

De hoeveelheid acetyleneegas, die aan den brander geleverd wordt, is in het gebruikte traject van 20—30 cm waterdruk weer te geven met de empirische formule  $V = 360 + 17,8 p$ ; waarin  $V$  het aantal toegevoerde

cm<sup>3</sup> gas per minuut en p de druk van het gas in cm water voorstelt. Bij den normalen druk van 26 cm water, waarbij we steeds de opnamen maken, is een fout van 1 mm waterdruk gelijk aan 1,78 cm<sup>3</sup> of 0,2 %. De nauwkeurigheid, die we met de regelkraan en door aflezing met een loupe op afstand kunnen bereiken, bedraagt 0,2 cm, waarbij een fout van 0,4 % behoort. Het aantal warmtecalorieën, dat vrijkomt bij de verbranding, is evenredig met de toegevoerde hoeveelheid gas en dus ook op 0,4 % nauwkeurig.

De fouten van de variaties in den luchtdruk zullen we in hoofdzaak bij de verstuiving, waarmede ze nauw samenhangt, bespreken.

Ofschoon we de regeling van den gas- en luchtdruk vrij goed in de hand hebben en een uitgebreid onderzoek over de variaties, die in de vlam optreden door hierin veranderingen aan te brengen, niet noodzakelijk is, meenden we dit toch te moeten controleren. We moeten deze veranderingen kennen om na te kunnen gaan, wat de invloed van geconcentreerde oplossingen op den vlamvorm is.

De optredende veranderingen in de vlam zijn alleen gemeten als variaties in de lengte van de kern.

De metingen werden met behulp van een kathetometer uitgevoerd. De grens van den vlamontrek was zoo flauw, dat deze niet voldoende nauwkeurig met den kathetometer was vast te stellen, terwijl ook bij het uitmeten van fotografieën bleek, dat dit alleen zeer grof mogelijk was. Voor het meten van de kernlengte kon telkens met drie metingen

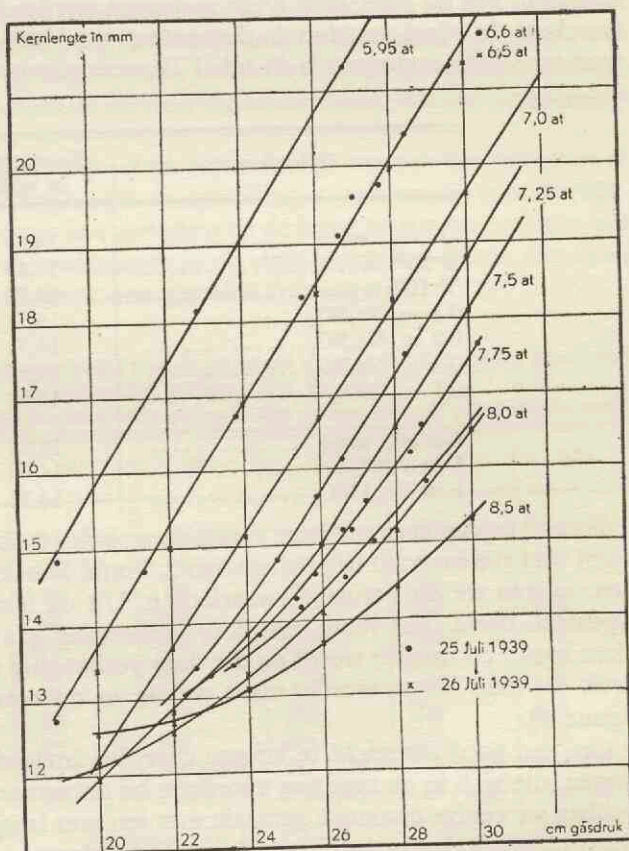


Fig. 22.

worden volstaan, waarvan het gemiddelde als kernhoogte werd aangenomen.

Bij toenemenden gasdruk treedt een verlenging van de kern op; bij afnemenden luchtdruk nemen we hetzelfde waar. Bij een luchtdruk van 7,5 at en een gasdruk van 26 cm water bedraagt de variatie in kernlengte per mm gasdruk 0,06 mm en per at luchtdruk 3 mm (zie figuur 22).

Bij benadering is de kernlengte constant bij een constante verhouding tusschen toegevoerde lucht en toegevoerd gas.

Bij het onderzoek van geconcentreerde oplossingen bleek, dat de concentratie van de verstoven oplossing geen noemenswaardigen invloed op de lengte van de kern had. Deze metingen werden uitgevoerd met een tusschen de vlam en den kathetometer geplaatst cobaltglaasje. Een serie van deze metingen is in tabel 19 weergegeven.

TABEL 19.

Oplossing	Kernlengte in mm
Gedest. water .....	14,69
T-20* .....	14,69
T-100 .....	14,70
0,1 m $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	14,53
0,2 m $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	14,53
0,4 m $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	14,55
0,1 m $\text{CaCl}_2$ .....	14,53
Gedest. water .....	14,78
1 m $\text{AlCl}_3$ .....	14,85
1 m $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .....	14,76

Hierbij treden geen grootere verschillen op dan 0,16 mm, wat overeenkomt met een verschil in gasdruk van 2,5 mm. Zooals verderop zal blijken, mogen we dit gerust verwaarloozen. Uit de fotografieën komt als algemeen beeld naar voren, dat door verhooging van den luchtdruk de vlam korter en smaller wordt en dat door verhooging van den acetyleen-druk de vlam langer wordt, maar weinig in doorsnede verandert (zie figuur 4).

Om een goed overzicht te krijgen over den invloed van de veranderingen, die zich in de zwarting voordoen bij de vervorming van de vlam, hebben we eenige opnamen gemaakt met een zeer lange spleet. Hierdoor is het mogelijk den invloed na te gaan van de plaats van de vlam, waaruit het spectrum genomen wordt. De resultaten van deze metingen zijn in tabel 20 weergegeven. Hierbij is het gehalte bij den normalen stand van de vlam op 100 % gesteld en de waarde op verschillende hoogten in procenten aangegeven. We zien, dat een hoogte-verandering van een à twee mm geen duidelijken invloed op de zwarting uitoefent. Dit is ook door

\*) T-20 = mengsel van  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  en  $\text{FeCl}_3$  met 20 concentratie-eenheden (zie hoofdstuk III).

LUNDEGÅRDH gevonden en beschreven. Voor de foutenberekening is het niet noodig deze metingen over de geheele vlam uit te strekken; LUNDEGÅRDH<sup>85</sup> deed dit voor de theorie van het spectrum wel. Het maximum van de zwarting ligt ongeveer 15 mm boven de top van de kern van de vlam om dan betrekkelijk snel in beide richtingen af te nemen.

Behalve deze metingen, waarbij de acetyleen- en de luchtdruk constant waren, hebben we eenige metingen uitgevoerd met variatie in deze drukken. Hierbij komen dan naast de veranderingen in den vorm van de vlam ook de variatie, die er door de verschillen in de verstoven hoeveelheid ontstaan. Voor een tweetal ionen, Ca en K, geven we de bepalingen hier weer, uitgedrukt in procenten van de concentratie bij den normalen acetyleen- en luchtdruk (zie tabellen 21 en 22). Het blijkt, dat hierbij een foutencompensatie optreedt, want, indien we bij de gevonden concentraties een correctie voor de verstuiving aanbrengen, worden de waarden slechter.

Voor kleine variaties in den druk blijkt de fout van de vlam niet groot te zijn. We mogen vaststellen dat de opstelling, zooals we die voor de regeling van den toevoer van het acetyleen en de lucht toepassen, voldoet. De fouten, die door de veranderingen in de vlam gemaakt worden, zijn klein en blijven binnen de door ons gestelde foutengrens.

TABEL 20.

Concentraties gegeven in procenten van de gevonden waarde bij den goeden stand van de spleet ten opzichte van de vlam

De tusschen haakjes geplaatste waarnemingen zijn op een tweede plaat opgenomen.

Hoogte boven de normale opname	Na	K	Mg	Ca	Mn
+4 mm	94 (99)	86 (87)	125 (90)	77 (80)	94 (88)
+2 "	94 (95)	94 (94)	132 (81)	88 (84)	99 (94)
+1½ "	96	99	89	89	100
+1 "	98	106	107	87	103
+½ "	100	106	100	94	99
goed	100	100	100	100	100
-½ mm	96	103	86	96	103
-1 "	99	99	100	108	103
-1½ "	93	107	126	103	105
-2 "	101 (98)	99 (100)	117 (118)	115 (107)	104 (95)
-4 "	99 (91)	106 (121)	138 (96)	117 (104)	96 (98)

TABEL 21.

Metingen van het Ca-ion

Acetyleendruk	Luchtdruk				
	7,1 at	7,55 at	7,65 at	7,75 at	8,3 at
25,0 cm water	95 %	97 %	99 %	95 %	90 %
25,8 "		104 %	97 %	99 %	
26,0 "	95 %	100 %	100 %	95 %	99 %
26,2 "		95 %	98 %	100 %	
27,0 "	91 %	99 %	102 %	99 %	89 %

TABEL 22.

Metingen van het  $K$ -ion

Acetyleneedruk	Luchtdruk				
	7,1 at	7,55 at	7,65 at	7,75 at	8,3 at
25,0 cm water .....	100 %	96 %	99 %	101 %	115 %
25,8 " " .....		101 %	100 %	107 %	
26,0 " " .....	88 %	97 %	100 %	102 %	119 %
26,2 " " .....		102 %	97 %	104 %	
27,0 " " .....	90 %	101 %	98 %	103 %	114 %

## g. De nauwkeurigheid van den verstuiver.

In verband met de vele reeds beschreven foutenbronnen, die in het opgenomen spectrum variaties in de zwarting veroorzaken, hebben we getracht de fouten van de verstuiving langs een anderen weg te bepalen. Het is mogelijk den nevel direct op te vangen en door verschillende variaties aan te brengen den invloed hiervan na te gaan.

Het verstuivingsvat werd hiervoor verbonden met een lange buis, die met wattenproppen en calciumchloride gevuld was, terwijl achter dit geheel een gasmeter geplaatst werd om de hoeveelheid doorgeblazen lucht te meten. Daar we van een water-gasmeter gebruik maakten werd tusschen de  $CaCl_2$ -buis en den gasmeter een waschflesch met water geplaatst. Een en ander is in figuur 23 weergegeven. Oorspronkelijk werd

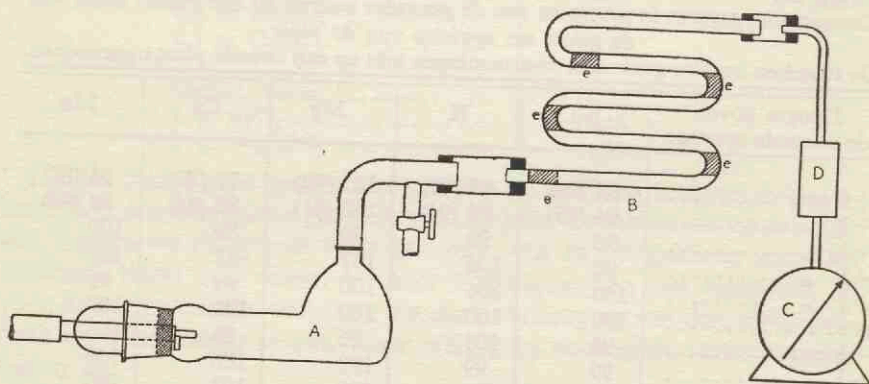


Fig. 23.

- A = Verstuiwingsvat.      D = Waschflesch.  
 B =  $CaCl_2$ -buis.        e = Wattenproppen.  
 C = Gasmeter.

de droogapparatuur boven op den brander geplaatst, dit gaf echter moeilijkheden bij de afsluiting, zoodat we deze later direct aan het verstuiwingsvat koppelden. Uit eenige voorbereidende proeven bleek, dat de hoeveelheid lucht, die door den gasmeter werd aangegeven bij het al of niet tusschenschakelen van de  $CaCl_2$ -buis, constant was.

De meeste metingen werden met gedestilleerd water gedaan, dat om het volkomen stofvrij te verkrijgen, door een Jena GI filter gezogen werd.

Meestal werd een bepaling gedaan door de verstuiving gedurende 5 minuten te meten — de tijd werd met een stophorloge opgenomen — en deze later op 1 minuut om te rekenen.

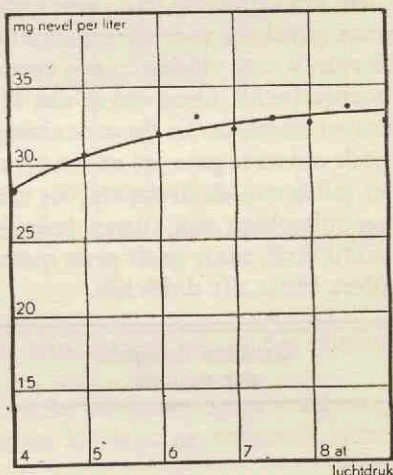
De hoeveelheid lucht, die door den verstuiver in den brander komt, blijkt recht evenredig met den werkdruk te zijn; ze kan worden weergegeven met de empirische formule

$$y = 0,92 x$$

waarin  $y$  de hoeveelheid doorgeblazen lucht in liters per min is en  $x$  de druk in at.

Bij den door ons gebruikten druk van 7,65 at komt per minuut 7 liter lucht in de vlam. Bovenstaande formule geldt alleen voor het door ons toegepaste traject, terwijl over een grooter gebied het verband niet meer rechtlijnig is.

De concentratie van den nevel in de lucht neemt bij de hoogere drukken toe, maar is toch in het door ons gebruikte traject binnen drukverschillen van 1 at als constant aan te nemen. We vonden bijvoorbeeld de volgende concentraties: (zie ook fig. 24).



Druk 4 at 28,4 mg water per liter lucht.

„ 7 „ 32,2 mg „ „ „ „

„ 7½ „ 32,8 mg „ „ „ „

„ 8 „ 32,5 mg „ „ „ „

„ 9 „ 32,6 mg „ „ „ „

In het door ons toegepaste gebied tusschen 7 en 8 at kunnen we de verstoven hoeveelheid weergeven met de empirische formule

$$y = 33 x - 26$$

waarin  $y$  de verstoven hoeveelheid vloeistof in mg per minuut en  $x$  de werkdruk in at is.

We kunnen hieruit berekenen, dat om de fout in de verstuiving kleiner dan 1 % te houden de regeling van den druk op 0,07 at nauwkeurig moet zijn. Bij den door ons toegepasten gesloten kwikmanometer is het verschil in kwikkolom tusschen 7 en 8 at 17 mm. Nemen we een rechtlijnig verband aan over dit kleine traject, dan moet de instelling op 1 mm nauwkeurig zijn. Deze instelling is wel te bereiken, maar in de praktijk zeer moeilijk vol te houden. Men moet door de wisselende kamertemperatuur gedurende de opnamen den juisten stand van den manometer telkens op een tabel of grafiek aflezen voor de bijstelling kan gebeuren. Dit is tijdroovend. Gelukkig is de werking van het reduceerventiel zeer goed, zoodat alleen kleine verschillen voorkomen. In het

Fig. 24.

vorige gedeelte bij de bespreking van de vlam zagen we reeds, dat er een foutencompensatie optreedt, die gunstig is.

We gingen verder na, of de hoeveelheid vloeistof, die in het verstui-  
vingsvat aanwezig is, invloed uitoefent op de hoeveelheid, die verstoven  
wordt. Dit bleek niet het geval te zijn; bij bepalingen met vullingen  
tusschen 10 en 60 cm<sup>3</sup> was er geen regelmaat in de cijfers te vinden.  
We berekenden hieruit een verstuiving van 31,9 mg per l met een mid-  
delbare fout van 0,7 mg; dat is 2 %.

Het bleek niet noodig het vullen van het vat met behulp van een  
maatje uit te voeren; men kan op het oog altijd met ongeveer dezelfde  
hoeveelheid vloeistof vullen.

Bij verschillende van onze metingen trad een verstopping op, die fu-  
neste gevolgen voor de regelmaat van de verstuiving heeft. De oorzaak  
hiervan was te vinden in een verontreiniging van de gebruikte gecompri-  
meerde lucht. Deze bevat een kleine hoeveelheid olie, die op den ver-  
stuiver neerslaat en de verstuiving verandert. Een soms aanbevolen me-  
thode om na te gaan, of er een verstopping van den verstuiver optreedt, is  
het tellen van de druppels, die van den sproeier afvallen. Deze methode  
kan misschien een ruwen indruk geven omtrent den toestand van de  
verstuiving, maar geeft geen quantitatief beeld hiervan. Uit de volgende  
cijfers blijkt dit duidelijk.

Gevallen druppels per minuut	verstoven hoeveelheid vloeistof per minuut
30	235 mg
4	170 mg
2	143 mg
0	125 mg

Het is ons niet gelukt uit deze en andere waarnemingen een verband  
tusschen genoemde factoren te leggen, wat het eventueel mogelijk zou  
maken een correctie aan te brengen, indien een afname van het aantal  
vallende druppels wordt waargenomen.

De hoeveelheid verstoven vloeistof hangt behalve van den werkdruk  
ook af van de temperatuur. Het is duidelijk, dat er ook een afhankelijk-  
heid is van den stand van de twee openingen in den verstuiver ten op-  
zichte van elkaar en speciaal van de ringvormige opening, die de vloeis-  
stof doorlaat. Deze zal na een schoonmaakbeurt — zoo nu en dan moet  
de verstuiver met bichromaatzwavelzuur gereinigd worden — niet in  
denzelfden stand als voor de reiniging kunnen worden teruggebracht.  
Deze afhankelijkheid heeft echter weinig beteekenis in verband met de  
fouten, daar gedurende een serie opnamen niets aan den stand van den  
verstuiver mag worden veranderd.

De afhankelijkheid van de temperatuur is een factor, die een rol kan



gaan spelen, daar de temperatuur gedurende een serie opnamen wisselt als gevolg van de warmte, die door de vlam geleverd wordt.

Door de ontspanning van de lucht treedt een afkoeling in het verstui- vingsvat op, die nog grooter wordt door de verdamping van den ver- stoven nevel. Men mag daarom de verstuiwing met één vulling nooit te lang voortzetten, maar moet deze na korten tijd onderbreken om het vat opnieuw te vullen.

In fig. 25 geven we een curve van de afkoeling, die zich bij een lang- durige verstuiwing voor- doet.

In de practijk ver- stuiven we altijd volgens een te voren vastgesteld schema: eerst een korten tijd van 30 seconden om den nevel van het vorige experiment uit den bran- der en het vat te ver- drijven, daarna tweemaal een minuut voor de opna- men. Verschillende afle- zingen van de tempera- tuur in het verstuiwings- vat leerden ons, dat de verschillen niet grooter dan 2 graden zijn, indien we onder normale omstandigheden werken.

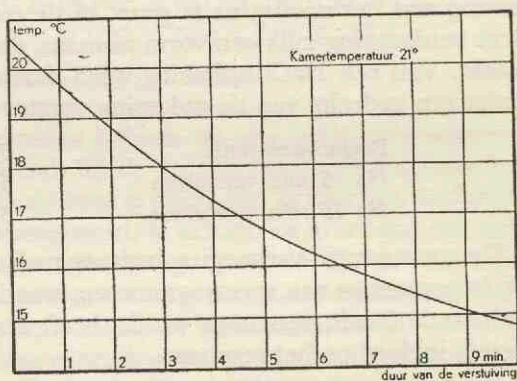


Fig. 25.

De verstoven hoeveelheid vloeistof blijkt bij water omgekeerd even- redig met de viscositeit te zijn. We geven hiervoor de volgende cijfers:

De verstoven hoeveelheid vloeistof blijkt bij water omgekeerd even- redig met de viscositeit te zijn. We geven hiervoor de volgende cijfers:

Gemiddelde temp. van de vloeistof	Gevonden mg water per liter lucht	Uit de tweede kolom berekende verstuiwing bij 15° C met behulp van de viscositeit
10,2° C	26,3 mg	29,9 mg
12,4° C	27,3 mg	29,2 mg
19,2° C	32,3 mg	29,0 mg
27,5° C	39,9 mg	29,8 mg

In verband met den invloed van de temperatuur ware het gewenscht een verstuiwingsvat te construeeren, dat in een thermostaat kan worden opgesteld. Jammer genoeg ontbrak ons hiervoor de tijd.

Indien we met zoutoplossingen werken, is deze correctie niet toe te passen. Het is mogelijk, dat hierbij nog andere factoren een rol spelen, waarbij we aan de oppervlaktespanning denken. Het is echter ook moge- lijk, dat onze bepalingen minder nauwkeurig waren. Het was al zeer lastig een nevel, die alleen uit water bestond quantitatief weg te vangen, zoodat het mogelijk is, dat het opvangen van de zout-nevel niet geheel heeft

plaats gehad. We willen daarom alleen de opmerking plaatsen, dat door hoge zoutconcentraties de verstuiving sterk verandert.

Bij het verstuiven van geconcentreerde oplossingen doen zich een paar complicaties voor. Het platinagaasje verstopt snel en moet gedurende een serie opnamen meermalen verwisseld worden. Ook zet zich bij het verstuiven van bovengenoemde oplossingen zout af op den top van den brander. Dit is bij het opnemen van een serie spectra zeer storend.

In verband met het verschijnsel van de snelle verdamping der oplossing was het noodig na te gaan, of de concentratieverandering door deze verdamping zulk een vorm aannam, dat er fouten door werden gemaakt. Van een NaCl-oplossing werd daarom het Na-gehalte bepaald, nadat een gedeelte van de oplossing verstoven was.

Beginconcentratie	5,36 mg-aeq per l
Na 5 min verstuiven	5,42 mg-aeq per l
Na 15 min verstuiven	5,57 mg-aeq per l

De concentratie-verhoging bedroeg na 5 min 1 % en na 15 min 4 %. Bij het opnemen van spectrogrammen, waarbij de oplossing ten hoogste gedurende 3 min verstoven wordt, heeft deze verandering van gehalte weinig invloed op het resultaat.

Tenslotte bepaalden we uit tweemaal een zestal verstuivingen de middelbare fout. Deze verstuivingen werden op de gewone wijze uitgevoerd, zooals het bij het maken van opnamen het geval is. Het verschil met het opnemen is, dat nu de damp niet in den brander maar in het CaCl<sub>2</sub>-vat geleid wordt. Ook de duur van de verstuiving was telkens 5 minuten om een zoo klein mogelijke fout in de bepaling te maken. De middelbare fouten werden uitgerekend van de verkregen cijfers en van die, welke na correctie voor de viscositeit (temperatuurcorrectie) werden gevonden.

Aantal waarnemingen	Temperatuurtraject	Midd. fout met visc. corr.	Midd. fout zonder visc. corr.
6	15,3—16,7° C	1,90 %	1,77 %
6	14,4—16,8° C	2,13 %	3,25 %

Bij eenige andere series waarnemingen mogen we de foutenrekening niet toepassen, omdat daar het temperatuurtraject te groot is, dus systematische fouten in de bepaling aanwezig zijn. We kunnen de gecorrigeerde waarden echter wel gebruiken en vinden dan bij een serie van 9 waarnemingen tusschen 12,0 en 26,6° C een middelbare fout van de enkele waarneming van 3,57 % en bij een serie van 4 waarnemingen tusschen 10,2 en 27,5° C een middelbare fout van 1,4 %.

*De door de verstuiving veroorzaakte fout mogen we dus vaststellen op 2 %.*

## HOOFDSTUK VI

### DE TOEVALLIGE FOUT VAN DE QUANTITATIEVE ANALYSE MET VLAMSPECTRA

In de laatste twee hoofdstukken hebben we ons bezig gehouden met de onnauwkeurigheden, die zich bij de berekening en de instrumenten voordoen. Deze analyse van de fout is zeker van belang om de fouten, waaruit de totale fout is samengesteld, te kennen en eventueel een richting voor verbetering te kunnen aangeven. Voor de directe toepassing van de spectraalanalyse als werkmethode op het laboratorium is de totale fout, die aan de methode kleeft, echter de beslissende factor.

We hebben tot nu toe alleen gebruik gemaakt van de toevallige fouten en kunnen dan ook onze conclusies voorloepig niet verder dan over deze fouten uitstrekken. Fouten, die een systematisch karakter dragen, willen we onder het begrip storingen samenvatten en in het laatste hoofdstuk bespreken.

De resultaten van het onderzoek, voor zoover het nu besproken is, laten alleen toe een beslissing te nemen over de minimale fout, die aan de door ons toegepaste werkwijze eigen is. Door veranderingen in de apparatuur is het misschien mogelijk hierin nog verbetering te brengen. Voor ons staat echter vast, dat vooral de fotografische plaat verbetering behoeft. De verschillen in gevoeligheid van de plaat zijn groter dan de andere toevallige fouten, die gemaakt worden.

Indien we nu de fout van de methode willen aangeven, zooals die uit verschillende reeds gegeven metingen volgt, dan moeten we dit doen als de middelbare fout van de enkele waarneming. Bij toepassing van de methode zal echter geen chemicus in enkelvoud werken en we zullen daarom de middelbare fout in verband met het aantal herhalingen in een tabel samenvatten.

We geven eerst de middelbare fout van  $Q$  voor de enkele waarneming (tabel 23).

In tabel 24 hebben we voor een aantal waarnemingen de middelbare fouten van  $Q$ ,  $Z$  en  $V$  weergegeven in verband met de relatieve concentratie, die voor de quantitative bepaling gebruikt wordt. Door middel van de in het vierde hoofdstuk besproken normaalcurven zijn we bij eenige platen, waar we opnamen van verschillende concentraties maakten, in staat de fout, die we bij de bepaling van de zwarting maken, in de

TABEL 23.

Middelbare fouten van de enkele waarneming uitgedrukt in procenten van Q.

Q	Aantal herhalingen	Na	K	Mg	Ca	Mn	Fe	Sr
975	13		0,6 %					
967	13			1,0 %				
960	13					0,4 %		
951	13	1,4 %						
918	13				1,4 %			
894	13			1,3 %				
851	40			1,4 %				
846	13			1,2 %				
838	24			1,1 %				
830	16			0,9 %				
817	13		1,4 %					
793	13					1,7 %		
789	40						0,4 %	
717	40					2,1 %		
697	40		1,2 %					
676	13				2,6 %			
636	13					1,3 %		
627	13		1,5 %					
568	24		1,8 %					
562	16		1,8 %					
541	40				1,4 %			
498	13				1,4 %			
473	40	2,7 %						
423	16				1,8 %			
418	13	5,2 %						
407	24				1,9 %			
265	24	1,6 %						
261	16							1,3 %
254	24							
252	16	1,7 %						
220	13	3,5 %						

TABEL 24.

Middelbare fouten van de enkele waarneming uitgedrukt in procenten van Q, Z of V.

Concentratie-eenheden	Maat voor de zwarting	Na	K	Mg	Ca	Mn
2	Q of Z	1,4 %	0,6 %	1,0 %	1,4 %	0,4 %
	V	26 %	25 %	28 %	14 %	17 %
10	Q of Z	5,2 %	1,4 %	1,3 %	2,6 %	1,7 %
	V	3 %	6,5 %	9 %	4,6 %	17 %
20	Q of Z	3,5 %	1,5 %	1,2 %	1,4 %	1,3 %
	V	1,4 %	3,3 %	6 %	1,8 %	17 %

concentratie-fout om te rekenen. We moeten dan weer, zooals in hoofdstuk IV reeds beschreven werd, te werk gaan en de verticale spreiding in een horizontale overbrengen. In tabel 25 zijn hiervoor eenige cijfers gegeven. Het is duidelijk, dat het er weinig toe doet, welke berekeningsmethode gevolgd werd, zoodat we over het geheel mogen middelen. De zoo gevonden fout is weer de middelbare fout van de enkele bepaling.

TABEL 25.

Ion en concentratie-eenheden	Berekeningsmethode						Gemiddeld	
	Q		V		Z			
	+	-	+	-	+	-		
Na 2	8 %	29 %	7 %	10 %	10 %	10 %	10 %	
	10	6 %	3 %	6 %	5 %	9 %	4 %	6 %
	20	2 %	4 %	5 %	4 %	3 %	3 %	4 %
K 2	15 %	25 %	18 %	23 %	15 %	13 %	20 %	
	10	6 %	6 %	6 %	7 %	7 %	6 %	
	20	5 %	6 %	4 %	3 %	3 %	6 %	5 %
Mg 2	30 %	28 %	38 %	38 %	33 %	28 %	30 %	
	10	18 %	16 %	16 %	12 %	19 %	17 %	17 %
	20	14 %	12 %	14 %	12 %	18 %	13 %	14 %
Ca 2	16 %	18 %	13 %	13 %	18 %	15 %	15 %	
	10	7 %	7 %	11 %	7 %	7 %	7 %	
	20	4 %	5 %	5 %	2 %	5 %	5 %	5 %
Mn 2	10 %	12 %			7 %	5 %	10 %	
	10	6 %	6 %		7 %	7 %	6 %	
	20	4 %	4 %		6 %	6 %	5 %	

Ofschoon we voor de berekening van de fout, indien we niet één maar meer waarnemingen doen, deze via de zwartings-concentratie-curve moeten uitrekenen, krijgen we een voldoende benadering door van de enkele waarneming uit te gaan en deze te delen door den wortel van het aantal waarnemingen. De hieruit resulterende fouten hebben we in tabel 26 weergegeven.

TABEL 26.

Ion en concentratie-eenheden	Middelbare concentratie-fout in procenten in verband met het aantal herhalingen											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Na 2	10	7	6	5	4½	4	4	3½	3½	3	3	3
	10	6	4	3½	3	2½	2½	2	2	2	2	1½
	20	4	3	2	2	2	1½	1½	1½	1½	1	1

TABEL 26 (vervolg).

Ion en concentratie-eenheden	Middelbare concentratie-fout in procenten in verband met het aantal herhalingen											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
K 2	20	14	11½	10	9	8	7½	7	7	6½	6	6
	10	6	4	3½	3	2½	2½	2	2	2	2	1½
	20	5	3½	3	2½	2	2	2	2	1½	1½	1½
Mg 2	30	21	17	15	13	12	11	10½	10	9½	9	8½
	10	17	12	10	8½	7½	7	6½	6	5½	5	5
	20	14	10	8	7	6	6	5	5	4½	4	4
Ca 2	15	10½	8½	7½	6½	6	5½	5½	5	4½	4½	4
	10	7	5	4	3½	3	3	2½	2½	2	2	2
	20	5	3½	3	2½	2	2	2	2	1½	1½	1½
Mn 2	10	7	6	5	4½	4	3½	3½	3	3	3	3
	10	6	4	3½	3	2½	2½	2	2	2	2	1½
	20	5	3½	3	2½	2	2	2	2	1½	1½	1½

De waarden van de toevallige fout der methode kunnen we ook in absolute getallen uitdrukken. In sommige gevallen is dit gemakkelijker, terwijl deze cijfers ook een aanwijzing geven over de bruikbaarheid van de methode voor het micro-chemisch onderzoek. We hebben deze hoeveelheden zoowel in mg-aeq per liter als in mg per liter uitgedrukt.

## Natrium:

0,02 mg-aeq per 1 of	0,5 mg ± 0,05 mg per 1
0,1 " " " "	2,3 mg ± 0,1 mg " "
0,2 " " " "	4,6 mg ± 0,1 mg " "

## Kalium:

0,2 " " " "	7,6 mg ± 1 mg " "
1,0 " " " "	39 mg ± 1,5 mg " "
2,0 " " " "	78 mg ± 3 mg " "

## Magnesium:

0,4 " " " "	4,8 mg ± 1 mg " "
2,0 " " " "	24 mg ± 3 mg " "
4,0 " " " "	48 mg ± 5 mg " "

## Calcium:

0,02 " " " "	0,4 mg ± 0,05 mg " "
0,1 " " " "	2,0 mg ± 0,1 mg " "
0,2 " " " "	4,0 mg ± 0,15 mg " "

## Mangaan:

0,02 " " " "	0,55 mg ± 0,05 mg " "
0,1 " " " "	2,8 mg ± 0,1 mg " "
0,2 " " " "	5,5 mg ± 0,2 mg " "

De toevallige fout van de spectraalanalyse bedraagt in het goede meettraject ongeveer 5 % voor de ionen Na, K, Ca en Mn, indien de bepalingen in duplo worden uitgevoerd. Voor Mg is ten gevolge van het vlakke verloop der (Q,c) curve de fout ongeveer 10 %. Voor Fe werd langs dezen weg geen onderzoek naar de fout ingesteld. In verband met het verloop van de (Q,c) curve kunnen we echter een fout van de grootte, die voor Mg gevonden is, verwachten. Door de bepaling niet in duplo maar nog meer malen te herhalen is de analyse-nauwkeurigheid op te voeren. Het aantal bepalingen zal echter met het oog op de opname van standaardoplossingen beperkt zijn. Indien de concentratie ongeveer bekend is, kan de oplossing tusschen twee nabij gelegen standaardoplossingen worden gespectrografeerd en dan eventueel in twaalfvoud. In de meeste gevallen is dan wel een nauwkeurigheid van 1 % te bereiken. De werkwijze verliest in die gevallen echter veel van haar snelheid. In bepaalde omstandigheden kan het noodig zijn en voordeelen bieden ook dan de spectraalanalyse boven de chemische methode te verkiezen.

## HOOFDSTUK VII

### DE BEPALINGEN IN OPLOSSINGEN, DIE ÉÉN KATION BEVATTEN

We willen de berekeningen, die we in het vorige hoofdstuk maakten, nu toetsen aan een aantal oplossingen, die maar één kation bevatten, en hebben daarvoor de volgende opnamen gemaakt.

De standaardreeks werd opgenomen in de gebruikelijke concentratie-verhoudingen 2, 5, 10, 20 en 50. Deze opnamen kwamen in duplo op de eerste tien plaatsen van de fotografische plaat en werden herhaald op de laatste tien. Tusschen deze beide standaardreeksen werden de zoogenaamde onbekende oplossingen opgenomen in een concentratie-verhouding van 1, 3, 6, 8, 12, 15, 18, 30 en 40. De methode van spectrografeeren en uitmeten was die, welke in hoofdstuk III werd beschreven. Uit de verkregen galvanometeruitslagen werden nu de Q, Z, V en S berekend, waarna met behulp van de standaard-reeksen de betreffende (Q,c), (Z,c), (V,c) en (S,c) curven werden geconstrueerd. Als waarde voor Q, Z, V en S namen we de gemiddelde waarde van de berekende getallen. Voor de standaardreeks werd dit gemiddelde dus uit vier waarnemingen berekend, bij de andere oplossingen uit twee. De curven werden met behulp van een mal getrokken.

De resultaten voor eenige ionen hebben we in de volgende tabellen verenigd.

TABEL 27.

NaCl oplossing $\lambda = 5896\text{\AA}$ Plaat 44								
Gegeven mg-aeq per l	Gevonden uit:							
	(Q, c) curve	afw.	(Z, c) curve	afw.	(V, c) curve	afw.	(S, c) curve	afw.
0,0100	0,0098	2 %	0,0087	13 %	0,0098	2 %	0,0120	20 %
0,0300	0,0270	10 %	0,0262	13 %	0,0275	8 %	0,0280	7 %
0,0600	0,0570	5 %	0,0578	4 %	0,0570	5 %	0,0600	0 %
0,0800	0,0785	2 %	0,0780	3 %	0,0802	1 %	0,0785	2 %
0,1200	0,125	4 %	0,126	5 %	0,118	2 %	0,122	2 %
0,1500	0,152	1 %	0,157	5 %	0,148	1 %	0,150	0 %
0,1800	0,180	0 %	0,184	2 %	0,178	1 %	0,177	2 %
0,3000	0,390	30 %	0,320	7 %	0,370	23 %	0,310	3 %
0,4000	0,470	17 %	0,422	6 %	0,444	14 %	0,420	5 %



TABEL 28.

KCl oplossing $\lambda = 4047 \text{ \AA}$ Plaat 26								
Gegeven	Gevonden uit:							
mg-aeq per l	(Q, c) curve	afw.	(Z, c) curve	afw.	(V, c) curve	afw.	(S, c) curve	afw.
0,100	0,110	10 %	0,100	0 %	0,110	10 %	0,105	5 %
0,300	0,340	13 %	0,320	7 %	0,340	13 %	0,340	13 %
0,600	0,630	5 %	0,680	12 %	0,690	15 %	0,675	12 %
0,800	0,760	5 %	0,760	3 %	0,790	1 %	0,780	3 %
1,200	1,20	0 %	1,19	1 %	1,02	15 %	1,20	0 %
1,500	1,55	3 %	1,54	3 %	1,57	5 %	1,54	3 %
1,800	1,81	$\frac{1}{2}$ %	1,79	$\frac{1}{2}$ %	1,84	2 %	1,80	0 %
3,000	3,00	0 %	3,02	$\frac{1}{2}$ %	2,85	5 %	2,93	2 %
4,000	4,12	3 %	4,12	3 %	3,67	8 %	4,06	2 %

TABEL 29.

MgCl <sub>2</sub> oplossing $\lambda = 2852 \text{ \AA}$ Plaat 36								
Gegeven	Gevonden uit:							
mg-aeq per l	(Q, c) curve	afw.	(Z, c) curve	afw.	(V, c) curve	afw.	(S, c) curve	afw.
0,200	0,316	58 %	0,280	40 %	0,324	62 %	0,350	75 %
0,600	0,640	7 %	0,630	5 %	0,644	7 %	0,690	15 %
1,200	1,30	8 %	1,24	3 %	1,24	3 %	1,20	0 %
1,600	1,56	3 %	1,48	8 %	1,46	9 %	1,48	8 %
2,400	2,04	15 %	2,16	10 %	2,06	14 %	2,06	14 %
3,000	2,20	26 %	2,32	23 %	2,28	24 %	2,22	26 %
3,600	2,90	19 %	3,08	14 %	3,04	19 %	3,00	20 %
6,000	4,84	19 %	4,56	24 %	4,72	21 %	4,64	23 %
8,000	6,10	24 %	5,50	31 %	5,82	27 %	5,76	28 %

TABEL 30.

CaCl <sub>2</sub> oplossing $\lambda = 4227 \text{ \AA}$ Plaat 49								
Gegeven	Gevonden uit:							
mg-aeq per l	(Q, c) curve	afw.	(Z, c) curve	afw.	(V, c) curve	afw.	(S, c) curve	afw.
0,0100	0,0190	90 %	0,0190	90 %	0,0195	95 %	0,0190	90 %
0,0300	0,0300	0 %	0,0300	0 %	0,0295	2 %	0,0300	0 %
0,0600	0,0612	2 %	0,0610	2 %	0,0618	3 %	0,0620	3 %
0,0800	0,0770	4 %	0,0770	4 %	0,0775	3 %	0,0750	6 %
0,1200	0,120	0 %	0,126	5 %	0,118	2 %	0,118	2 %
0,1500	0,143	5 %	0,139	7 %	0,141	6 %	0,142	5 %
0,1800	0,173	4 %	0,170	6 %	0,167	8 %	0,172	5 %
0,3000	0,276	8 %	0,310	3 %	0,308	3 %	0,280	7 %
0,4000	0,398	$\frac{1}{2}$ %	0,401	$\frac{1}{4}$ %	0,424	6 %	0,390	3 %

TABEL 31.

CuSO <sub>4</sub> oplossingen $\lambda = 3248 \text{ \AA}$ Plaat 45								
Gegeven	Gevonden uit:							
mg-aeq per l	(Q, c) curve	afw.	(Z, c) curve	afw.	(V, c) curve	afw.	(S, c) curve	afw.
0,0200	0,0440	120 %	0,0480	140 %	0,0440	120 %	0,0460	115 %
0,0600	0,0360	40 %	0,0360	40 %	0,0340	43 %	0,0320	47 %
0,1200	0,108	10 %	0,126	5 %	0,128	7 %	0,122	2 %
0,1600	0,152	5 %	0,165	3 %	0,164	3 %	0,162	1 %
0,2400	0,240	0 %	0,233	3 %	0,239	$\frac{1}{2}$ %	0,246	3 %
0,3000	0,320	7 %	0,304	1 %	0,312	4 %	0,320	7 %
0,3600	0,396	10 %	0,396	10 %	0,392	9 %	0,398	11 %
0,6000	0,596	1 %	0,612	2 %	0,604	1 %	0,580	3 %
0,8000	0,788	2 %	0,824	3 %	0,858	7 %	0,792	1 %

TABEL 32.

Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> oplossingen $\lambda = 4607 \text{ \AA}$ Plaat 46								
Gegeven	Gevonden uit:							
mg-aeq per l	(Q, c) curve	afw.	(Z, c) curve	afw.	(V, c) curve	afw.	(S, c) curve	afw.
0,0200	0,0160	20 %	0,0160	20 %	0,0172	14 %	0,0220	10 %
0,0600	0,0560	7 %	0,0560	7 %	0,0550	8 %	0,0560	7 %
0,1200	0,116	3 %	0,116	3 %	0,118	2 %	0,119	1 %
0,1600	0,158	1 %	0,156	3 %	0,160	0 %	0,163	2 %
0,2400	0,248	3 %	0,251	5 %	0,256	6 %	0,237	1 %
0,3000	0,301	$\frac{1}{2}$ %	0,315	5 %	0,312	4 %	0,290	3 %
0,3600	0,356	1 %	0,371	3 %	0,384	7 %	0,354	2 %
0,6000	0,706	17 %	0,544	9 %	0,624	4 %	0,590	2 %
0,8000	0,908	14 %	0,780	3 %	0,884	11 %	0,828	4 %

TABEL 33.

AgNO <sub>3</sub> oplossingen $\lambda = 3281 \text{ \AA}$ Plaat 48								
Gegeven	Gevonden uit:							
mg-aeq per l	(Q, c) curve	afw.	(Z, c) curve	afw.	(V, c) curve	afw.	(S, c) curve	afw.
0,0100	0,0125	25 %	0,0125	25 %	0,0120	20 %	0,0130	30 %
0,0300	0,0280	7 %	0,0260	13 %	0,0260	13 %	0,0265	12 %
0,0600	0,0640	7 %	0,0620	3 %	0,0615	3 %	0,0615	3 %
0,0800	0,0800	0 %	0,0780	3 %	0,0790	1 %	0,081	1 %
0,1200	0,124	3 %	0,123	3 %	0,122	2 %	0,131	9 %
0,1500	0,151	1 %	0,150	0 %	0,150	0 %	0,158	5 %
0,1800	0,182	1 %	0,184	2 %	0,184	2 %	0,187	4 %
0,3000	0,289	4 %	0,304	1 %	0,298	1 %	0,287	4 %
0,4000	0,379	5 %	0,400	0 %	0,396	1 %	0,381	5 %

In de bepalingen, die in de voorgaande tabellen zijn samengevat, vinden we een volledige bevestiging van de berekende fouten langs den weg der waarschijnlijkheidsrekening. Voor enkelvoudige oplossingen kunnen we bij een goede keuze van het meettraject een bepaling doen met een nauwkeurigheid van 5 % als we in duplo werken. Voor de Mg-bepaling is de fout echter ongeveer driemaal zoo groot, waar we ook bij de foutenrekening reeds op wezen. We verklaarden deze grootere fout al eerder uit het verloop van de zwartings-concentratie-curve.

Indien we de cijfers wat nauwkeuriger bestudeeren, dan valt het ons op, dat de absolute fout voor een bepaald ion practisch constant is. Uit een andere serie waarnemingen berekenden we deze absolute fout in mg per 100 cm<sup>3</sup>.

We hebben bij de methodiek reeds opgemerkt, dat bij het door ons toegepaste verstuuivingsapparaat met 100 cm<sup>3</sup> gemakkelijk kan worden volstaan.

De gevonden absolute nauwkeurigheid bedraagt:

Ion	Na	K	Mg	Ca	Mn	Sr	Cu	Fe
mg/100cm <sup>3</sup> . . . . .	0,02	0,2	0,3	0,02	0,02	0,02	0,03	0,3

Het is duidelijk, dat door deze absolute fouten de methode in het gebied van de lage standaardreeksen groote fouten heeft.

We moeten hier ook behandelen den invloed der anionen op de nauwkeurigheid der bepaling. Volgens Gouy<sup>30</sup> heeft het begeleidende anion bij Na en Li geen invloed; de veranderingen in de emissie blijven kleiner dan 1 % en dit is binnen de foutengrens gelegen. In verband met het in het tweede hoofdstuk behandelde over de vluchtigheid van de alkali-metalen behoeft ons dit niet te verwonderen en we kunnen zeggen, dat bij deze groep van elementen er geen invloed van het anion zal zijn, die buiten de foutengrens valt. De metingen van LUNDEGÅRDH<sup>39</sup> bevestigen deze opvatting volkomen. Voor de aardalkalimetalen en Mg is volgens LUNDEGÅRDH de storing ook niet van beteekenis, althans in het tweede deel van zijn boek geeft hij aan, dat de in het eerste deel genoemde storingen niet bleken te bestaan.

We meenden dit echter te moeten nagaan voor een paar eenvoudige gevallen mede in verband met de kleinere vluchtigheid van het CaO ten opzichte van het CaCl<sub>2</sub>, terwijl ook de fosfaten zich misschien anders zouden gedragen.

Een oplossing van CaCl<sub>2</sub> werd daarom verscheidene malen afgedampt met respectievelijk HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> om het chloride in de overeenkomstige zouten om te zetten. De verkregen nitraten, sulfaten en fosfaten werden daarna ter vergelijking met het chloride gespectrografeerd. Teruggevonden werden voor het nitraat 98 %, voor het sulfaat 101 % en voor het fosfaat 99 %. Dit ligt geheel binnen de foutengrens van de bepaling.

Bij een andere waarneming werd uitgegaan van een door Merck geleverd tertiair calciumfosfaat. Hierin werd chemisch het Ca-gehalte vastgesteld, waarna twee oplossingen werden bereid, met respectievelijk 0,015 en 0,030 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>. De spectrografische bepaling van deze oplossingen gaven 0,016 en 0,0305 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>.

Ook een MgCl<sub>2</sub>-oplossing werd door behandeling met zuren omgezet in nitraat, sulfaat en fosfaat. Door vergelijking met de chloriden werden hier teruggevonden respectievelijk 94 %, 93 % en 96 %. Gezien de groote fout, die aan de Mg-bepaling kleeft, geeft ook dit resultaat geen aanleiding om een storing door anionen aan te nemen.

We werkten ook nog met een hogere concentratie van beide ionen en wel met de hoogste concentratie, die in de standaard-reeks voorkomt. Dit is voor Ca 0,0005 n en voor Mg 0,01 n. De hierbij gevonden waarden voor de zwarting zijn niet nauwkeurig meer om te rekenen op de bijbehorende concentraties. We geven daarom alleen de Q's weer (tabel 34).

TABEL 34.

Anion	Kation	Ca	Mg
	Chloride .....		270
Nitraat .....		266	737
Sulfaat .....		271	746
Fosfaat .....		277	747

Bij de bespreking van de storingen behandelen we den invloed van de zoutzuurconcentratie. We willen hier nog eenige getallen aanhalen, die we vonden bij vergelijking van de chloriden met de hydroxyden. De invloed is — zoo ze aanwezig is — zeer klein, maar toch bij eenige metalen te bemerken (tabel 35).

TABEL 35.

Anion	Kation	Na	Mg	Ca	Sr *)	Ba
	Chloride .....		100 %	100 %	100 %	100 %
Hydroxyde.....		94 %	92 %	91 %	101 %	99 %

We mogen besluiten met de opmerking dat de volgens de waarschijnlijkheidsrekening berekende fouten kloppen met de uitkomsten der bepalingen van enkelvoudige oplossingen en dat de storingen door de anionen zeer gering zijn en binnen genoemde foutengrenzen vallen.

\*) Bij Sr werd niet van het chloride maar van het nitraat uitgegaan.

## HOOFDSTUK VIII

### DE BEPALINGEN IN SAMENGESTELDE STOFFEN

Bij de quantitative bepaling van een element hebben we ons eerst af te vragen, of de aanwezigheid van andere elementen invloed uitoefent op de toevallige fout, zooals we die in de vorige hoofdstukken beschreven. Om dit na te gaan moeten we een object kiezen, waarin, indien er door de aanwezigheid van de begeleidende stoffen storingen zullen optreden, deze regelmatig zijn. We kozen daarvoor een mengsel van zouten, samengesteld uit de chloriden van Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe en  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  en  $\text{CuSO}_4$ . Deze zouten werden in de volgende aequivalentverhoudingen in oplossing gebracht: Na : K : Mg : Ca : Mn : Sr : Cu : Fe = 1 : 10 : 20 : 1 : 1 : 1 : 1 : 10. De oplossing met een concentratie-eenheid 1 bevatte 0,01 mg-aeq Na en de overeenkomstige hoeveelheden van de andere zouten per liter. Evenals bij de bepalingen van de enkelvoudige stoffen, zooals in hoofdstuk VII besproken werd, is ook nu een curve geconstrueerd uit de oplossingen met de concentratie-eenheden 2—5—10—20 en 50. Daarna is met behulp van de (Q,c) curve de concentratie van de andere oplossingen vastgesteld. In het goede meetgebied blijken de resultaten met die van de enkelvoudige oplossingen te kloppen. Misschien is een kleine tendens tot een iets grootere fout aanwezig. In tabel 36 zijn de resultaten van deze bepalingen weergegeven.

TABEL 36. Terugggevonden hoeveelheden in procenten van de aanwezige hoeveelheden.

Ion Conc. eenh.	Na	K	Mg	Ca	Mn	Sr	Cu	Fe
1	40 %	100 %	125 %	85 %	35 %	60 %	200 %	100 %
3	92 %	93 %	55 %	102 %	87 %	82 %	70 %	100 %
6	100 %	103 %	101 %	97 %	87 %	92 %	115 %	95 %
8	101 %	100 %	94 %	100 %	92 %	99 %	108 %	78 %
12	100 %	108 %	108 %	96 %	97 %	106 %	107 %	108 %
15	97 %	104 %	104 %	93 %	95 %	97 %	97 %	97 %
18	94 %	103 %	117 %	96 %	96 %	94 %	95 %	101 %
30	124 %	99 %	115 %	111 %	102 %	110 %	95 %	92 %
40	115 %	100 %	106 %	107 %	100 %	104 %	97 %	100 %

Doordat de verhouding van de verschillende ionen in het geval van tabel 36 constant is en de onbekende oplossingen altijd zeer regelmatig, ook wat de niet bepaalde ionen aangaat, tusschen de standaard-oplossingen liggen, kunnen we hier andere invloeden dan toevallige fouten uitschakelen. Indien er een verandering in de verstuiving plaats heeft als gevolg van de concentratieveranderingen van de oplossing, dan moet die hier regelmatig verlopen. Wanneer er andere evenwichten in de vlam optreden, dan moet dat in dit geval ook regelmatig gebeuren.

Voor de practische toepassing van de methode hebben we echter te doen met oplossingen, die niet zoo regelmatig veranderen. Hier is de variatie in samenstelling volkomen willekeurig en niet aan regels gebonden. De genoemde tabel heeft dan ook alleen waarde voor een eventueele afwijking in de toevallige fout. Deze blijkt van dezelfde orde te blijven.

Bij de bepaling van een ion in een mengsel staan we voor de moeilijkheid, dat bij de bereiding van het mengsel een spoor van de te onderzoeken stof wordt toegevoegd. De te bepalen hoeveelheden zijn immers zeer klein en een kleine verontreiniging kan bij de bepaling erg storen. De verontreinigingen, die in de pro analyse zouten aanwezig zijn, kunnen in het algemeen niet met de gewone chemische methoden quantitatief bepaald worden. Voor deze bepaling zijn we op de spectraalanalyse aangewezen. We hebben daarom eerst aangenomen, dat er bij de analyse van een metaal in een mengsel geen storingen optreden.

Voor het onderzoek van den invloed van begeleidende stoffen werd in hoofdzaak gebruik gemaakt van de volgende zouten: NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub> en FeCl<sub>3</sub>, die in verschillende verhoudingen gemengd werden. Van deze stoffen is nu eerst de verontreiniging met de andere elementen vastgesteld. We gingen hierbij uit van een oplossing die 0,100 n was. Het zou beter zijn van een nog hogere concentratie uit te gaan om de methode gevoeliger te kunnen toepassen. Dit is echter niet mogelijk, daar we bij de zeer hoge concentraties zeker veranderingen in de verstuiving kunnen verwachten. Het was ons ook reeds bekend, dat de vlam, indien langdurig hoge concentraties verstoven worden, veranderingen ondergaat. Uit de bepaling in de 0,1 n oplossing werd het gehalte aan mg-aeq verontreiniging per g-aeq stof berekend.

De verontreinigingen bedroegen:

Natriumchloride	0,0	mg-aeq	KCl	per	g-aeq	NaCl
	0,0	"	MgCl <sub>2</sub>	"	"	"
	0,1	"	CaCl <sub>2</sub>	"	"	"
	0,0	"	MnCl <sub>2</sub>	"	"	"
	0,0	"	FeCl <sub>3</sub>	"	"	"
Kaliumchloride	2,5	"	NaCl	"	"	KCl
	0,0	"	MgCl <sub>2</sub>	"	"	"
	0,2	"	CaCl <sub>2</sub>	"	"	"
	0,0	"	MnCl <sub>2</sub>	"	"	"
	0,0	"	FeCl <sub>3</sub>	"	"	"

Magnesiumchloride	0,4 mg-aeq	NaCl	per	g-aeq	MgCl <sub>2</sub>
	2,6	KCl	"	"	"
	0,0	CaCl <sub>2</sub>	"	"	"
	0,0	MnCl <sub>2</sub>	"	"	"
	0,0	FeCl <sub>3</sub>	"	"	"
Calciumchloride	5,0	NaCl	"	"	CaCl <sub>2</sub>
	0,8	KCl	"	"	"
	0,0	MgCl <sub>2</sub>	"	"	"
	0,0	MnCl <sub>2</sub>	"	"	"
	0,0	FeCl <sub>3</sub>	"	"	"
Mangaanchloride	0,2	NaCl	"	"	MnCl <sub>2</sub>
	0,0	KCl	"	"	"
	0,0	MgCl <sub>2</sub>	"	"	"
	0,0	CaCl <sub>2</sub>	"	"	"
	0,0	FeCl <sub>3</sub>	"	"	"
IJzerchloride	0,7	NaCl	"	"	FeCl <sub>3</sub>
	7,0	KCl	"	"	"
	0,0	MgCl <sub>2</sub>	"	"	"
	1,1	CaCl <sub>2</sub>	"	"	"
	1,0	MnCl <sub>2</sub>	"	"	"

Het is wel opvallend, dat de groote verontreinigingen daar voorkomen, waar het element zelf ook een spectraallijn gaat uitzenden, die zeer dicht bij de lijn van het te bepalen element ligt. In het volgende hoofdstuk komen we hier nader op terug. De aan te brengen correcties zijn van dien aard, mede in verband met de gevonden afwijkingen, dat ze geen essentiele veranderingen veroorzaken.

## I. Bepalingen in mengsels van chloriden.

### a. De natriumbepaling.

Als standaard-oplossing, waarop de mengsels betrokken worden, doet een oplossing dienst, welke alleen NaCl bevat.

Als mengsel werden oplossingen van den standaard gemengd met de andere metaalchloriden gebruikt. De opnamen werden over verschillende werkdagen verdeeld om een zoo goed mogelijk beeld te verkrijgen. De volgende resultaten werden verkregen:

#### 1. NaCl 0,010 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

Verhouding in aeq	Mg : Na	200	teruggevonden	Na	119 %
	Ca : Na	10	"	"	110 %
	K : Na	100	"	"	125 %
	Fe : Na	100	"	"	113 %
	Cu : Na	10	"	"	120 %

2. NaCl 0,015 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

Verhouding in aeq.....		1	10	25
K : Na	teruggevonden Na	107 %	126 %	132 %
Mg : Na	"	101 %	107 %	124 %
Ca : Na	"	98 %	110 %	122 %
Mn : Na	"	97 %	100 %	98 %
Fe : Na	"	93 %	99 %	106 %

3. NaCl 0,015 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

Verhouding in aeq		teruggevonden Na	
Na : K : Mg : Ca : Mn : Fe	1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1	113 %	
idem	1 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2	"	121 %
idem	1 : 4 : 4 : 4 : 4 : 4	"	131 %
idem	1 : 6 : 6 : 6 : 6 : 6	"	135 %
idem	1 : 8 : 8 : 8 : 8 : 8	"	134 %
idem	1 : 10 : 10 : 10 : 10 : 10	"	139 %
idem	1 : 20 : 20 : 20 : 20 : 20	"	153 %
idem	1 : 40 : 40 : 40 : 40 : 40	"	189 %
idem	1 : 60 : 60 : 60 : 60 : 60	"	250 %
idem	1 : 80 : 80 : 80 : 80 : 80	"	300 %
idem	1 : 100 : 100 : 100 : 100 : 100	"	350 %

4. Bij de volgende serie metingen doet niet een oplossing, die enkel NaCl bevat dienst, maar een mengsel van de verschillende zouten, zooals dat voor de practische metingen gebruikt wordt. De samenstelling hiervan is: NaCl 0,015; KCl 0,15; MgCl<sub>2</sub> 0,30; CaCl<sub>2</sub> 0,015; MnCl<sub>2</sub> 0,015 en FeCl<sub>3</sub> 0,15 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>.

NaCl 0,015 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

Verhouding in aeq.....		2	11	20	30	100	1000
K : Na	teruggevonden Na	—	115 %	111 %	—	136 %	>200 %
Mg : Na	"	—	—	106 %	101 %	105 %	159 %
Ca : Na	"	105 %	115 %	—	—	>200 %	>350 %
Mn : Na	"	105 %	104 %	—	—	106 %	112 %
Fe : Na	"	—	106 %	104 %	—	107 %	139 %

De natriumbepaling in mengsels heeft een grootere fout dan de bepaling in de enkelvoudige oplossingen. Vooral in de hooge verhoudingen is deze fout belangrijk. In de lage verhoudingen is ze kleiner, maar kan toch altijd nog ongeveer 10 % bedragen. Door niet van een NaCl-oplossing uit te gaan, maar als standaard een mengoplossing te gebruiken, is de fout iets kleiner. Dit is een voordeel voor de methode.

Een gelukkige omstandigheid is verder, dat in het algemeen bij de normale analyses voor de Na-bepaling sterk verdund moet worden, zoodat de concentraties van de andere ionen klein worden (zie hoofdstuk IX). We moeten er echter rekening mee houden, dat de fout 10 % kan bedragen, ook als de verhoudingen niet te ongunstig zijn. Over de oorzaken van deze afwijkingen zullen we in het volgende hoofdstuk spreken.



*b. De kaliumbepaling.*

Evenals bij de Na-bepaling gingen we eerst uit van een standaard-oplossing, die enkel KCl bevatte. Aan deze oplossingen werden weer bepaalde hoeveelheden van andere ionen toegevoegd.

1. KCl 0,10 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

Verhouding in aeq	Na : K	1	teruggevonden	K	103 en	101 %
	Mg : K	20	"	"	96 "	95 %
	Ca : K	1	"	"	98 "	108 %
	Fe : K	10	"	"	102 "	106 %
	Cu : K	1	"	"	107 "	105 %

2. KCl 0,10 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

Verh. in aeq Na : K	1	3	10	30	100	300	1000	3000
teruggevonden K	102 %	101 %	100 %	109 %	119 %	120 %	101 %	73 %

3. KCl 0,15 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

Verhouding in aeq					teruggevonden	K	105 %
K : Na : Mg : Ca	1	1	1	1	"	"	103 %
idem	1	2	2	2	"	"	110 %
idem	1	4	4	4	"	"	104 %
idem	1	6	6	6	"	"	110 %
idem	1	8	8	8	"	"	106 %
idem	1	10	10	10	"	"	108 %
idem	1	20	20	20	"	"	107 %
idem	1	40	40	40	"	"	109 %
idem	1	60	60	60	"	"	109 %
idem	1	80	80	80	"	"	108 %
idem	1	100	100	100	"	"	108 %

4. KCl 0,15 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

Verhouding in aeq Fe : K	1	3,3	6,7	10	13	17	20
teruggevonden K	99 %	101 %	100 %	101 %	103 %	105 %	111 %

5. KCl 0,15 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

Verhouding in aeq Mn : K	0,01	0,02	0,04	0,1	0,2	1	2
teruggevonden K	95 %	109 %	116 %	121 %	136 %	125 %	146 %

Bij hogere verhoudingen is de K-lijn niet meer te meten.

6. KCl 0,15 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

Verhouding in aeq						teruggevonden	K	102 %
K : Na : Mg : Ca : Fe	1	1	1	1	1	"	"	98 %
idem	1	2	2	2	2	"	"	96 %
idem	1	4	4	4	4	"	"	101 %
idem	1	6	6	6	6	"	"	99 %
idem	1	8	8	8	8	"	"	105 %
idem	1	10	10	10	10	"	"	111 %
idem	1	20	20	20	20	"	"	122 %
idem	1	40	40	40	40	"	"	132 %
idem	1	60	60	60	60	"	"	132 %

7. Bij de volgende serie metingen werd uitgegaan van een standaard-oplossing, die uit een mengsel van de zes chloriden bestaat. De concentratie van de oplossing, waarop de K-bepaling werd betrokken, bedroeg voor de verschillende zouten: KCl 0,15; NaCl 0,015; MgCl<sub>2</sub> 0,30; CaCl<sub>2</sub> 0,015; MnCl<sub>2</sub> 0,015 en FeCl<sub>3</sub> 0,15 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>.

KCl 0,15 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

Verhouding in aeq . . . . .	0,2	1,1	2,0	3	10	100
Na : K teruggevonden K	129 %	104 %	—	—	108 %	129 %
Mg : K	—	—	95 %	102 %	107 %	110 %
Ca : K	105 %	101 %	—	—	103 %	105 %
Mn : K	102 %	111 %	—	—	niet meetbaar	
Fe : K	101 %	95 %	—	—	102 %	127 %

Evenals bij de Na-bepaling is de fout in de mengsels ook hier groter dan die in de enkelvoudige stof. *De afwijkingen zijn echter kleiner dan die, welke bij Na werden waargenomen.* Dit uit zich vooral bij de bepaling met de gemengde standaard-oplossing. Voor het eerst nemen we een storing waar, die het onmogelijk maakt een kaliumbepaling te doen. We doelen hier op de waarneming bij de K-Mn mengsels. Hier treden op de plaats van de K-lijn eenige Mn-lijnen op. In het volgende hoofdstuk bespreken we deze storing uitvoeriger.

### c. De magnesiumbepaling.

Uit de bepaling van de toevallige fout weten we reeds, dat deze voor het Mg-ion groter is dan die, welke voor de andere ionen gevonden werd. De oorzaak hiervan gaven we reeds aan. Het is het gevolg van het horizontale verloop van de (Q,c) curve. Bij de bepaling in mengsels zullen we hiermede rekening moeten houden. Door deze groote afwijking is het mogelijk, dat de storingen in de Mg-bepaling niet geheel in het beeld passen, dat we ons over de storingen gevormd hebben. Om de groote fout, die in de Mg-bepaling schuilt, nog eens goed naar voren te brengen, maakten we een serie opnamen van een mengsel van KCl en MgCl<sub>2</sub>. We kunnen dan de afwijking van het gemiddelde van de waarnemingen zoowel voor K als voor Mg vergelijken. Eventuele storingen in de vlam en de verstuiving elimineeren we op deze wijze het best.

We vinden op deze manier de volgende cijfers:

#### 1. KCl 0,10 mg-aeq en MgCl<sub>2</sub> 0,20 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

teruggevonden:	a. K	100 %	Mg	56 %
	b. "	98 %	"	147 %
	c. "	100 %	"	143 %
	d. "	98 %	"	111 %
	e. "	102 %	"	80 %
	f. "	90 %	"	68 %

KCl 0,15 mg-aeq en MgCl<sub>2</sub> 0,30 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

teruggevonden:	g. K	100 %	Mg	123 %
	h. "	96 %	"	93 %
	i. "	102 %	"	111 %
	j. "	104 %	"	113 %
	k. "	99 %	"	87 %
	l. "	92 %	"	61 %

KCl 0,20 mg-aeq en MgCl<sub>2</sub> 0,40 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

teruggevonden:	m. K	95 %	Mg	85 %
	n. "	106 %	"	109 %
	o. "	100 %	"	127 %
	p. "	101 %	"	68 %
	q. "	103 %	"	74 %
	r. "	99 %	"	81 %

Om den invloed van bijmengingen van andere zouten na te gaan werden de volgende reeksen opgenomen:

2. MgCl<sub>2</sub> 0,30 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

met KCl	aeq-verhouding	K : Mg	170	teruggevonden	Mg	100 %
"	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	"	K : Mg	170	"	61 %
"	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	"	K : Mg	170	"	98 %
"	CaCl <sub>2</sub>	"	Ca : Mg	340	"	90 %
"	AlCl <sub>3</sub>	mol-verhouding	Al : Mg	170	"	28 %

3. MgCl<sub>2</sub> 0,30 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

Verhouding in aeq	.....	1	10	25	
Na : Mg	teruggevonden	Mg	79 %	91 %	105 %
K : Mg	"	"	74 %	82 %	82 %
Ca : Mg	"	"	87 %	93 %	85 %
Mn : Mg	"	"	88 %	84 %	81 %
Fe : Mg	"	"	104 %	86 %	92 %

4. MgCl<sub>2</sub> 0,30 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

Verh. in aeq Na: Mg	1	2	4	6	8	10	20	40	60	80	100
teruggevonden Mg	87%	79%	80%	75%	81%	86%	107%	107%	135%	163%	173%

5. MgCl<sub>2</sub> 0,30 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

Verhouding in aeq Fe : Mg	0,5	1	2	4	10	50	100
teruggevonden Mg	90 %	72 %	81 %	63 %	46 %	83 %	44 %

6. MgCl<sub>2</sub> 0,30 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

Verhouding in aeq						
Mg : Ca : K : Mn	1 : 1 : 1 : 1	teruggevonden	Mg	85 %		
idem	1 : 5 : 5 : 5	"	"	92 %		
idem	1 : 10 : 10 : 10	"	"	85 %		
idem	1 : 20 : 20 : 20	"	"	83 %		
idem	1 : 30 : 30 : 30	"	"	70 %		
idem	1 : 50 : 50 : 50	"	"	65 %		
idem	1 : 100 : 100 : 100	"	"	67 %		

7. Hierbij werd weer uitgegaan van de reeds meermalen genoemde oplossing, die per 100 cm<sup>3</sup> 0,30 mg-aeq Mg; 0,015 mg-aeq Na; 0,15 mg-aeq K; 0,015 mg-aeq Ca; 0,015 mg-aeq Mn en 0,15 mg-aeq Fe bevat.

MgCl<sub>2</sub> 0,30 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

Verhouding in aeq . . . . .	0,1	0,55	1	5,5	50
Na : Mg teruggevonden Mg	92 %	93 %	—	85 %	—
K : Mg " "	—	88 %	100 %	91 %	76 %
Ca : Mg " "	93 %	140 %	—	96 %	105 %
Mn : Mg " "	112 %	82 %	—	107 %	75 %
Fe : Mg " "	67 %	77 %	—	86 %	88 %

De fouten bij de bepaling van het Mg-ion zijn zeer groot en blijven in dezelfde orde als die, welke bij de enkelvoudige oplossingen gemaakt worden. Het is niet uit te maken, of hier dezelfde of soortgelijke storingen optreden als bij de andere metalen. De storingsfout is kleiner dan de toevallige fout, die bij de Mg-bepaling gemaakt wordt.

d. De calciumbepaling.

De bepaling van het calcium-ion hebben we aan het uitvoerigste onderzoek onderworpen. Voor de bodemkunde en de bemestingsleer is dit het belangrijkste ion, terwijl ons bekend was, dat bij de toepassing van de spectraalanalyse door het INSTITUUT VOOR SUIKERBIETENTEELT<sup>108</sup> te Bergen op Zoom bij de bepaling van Ca in bietenmonsters moeilijkheden werden ondervonden. Deze storingen waren van dien aard, dat men daar de spectraalanalytische methode voor de bepaling van het Ca-gehalte heeft verlaten.

We zullen hier weer achtereenvolgens de resultaten van de Ca-bepaling in verschillende mengsels mededeelen.

1. CaCl<sub>2</sub> 0,010 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

Verhouding in aeq	Mg : Ca	200 teruggevonden	Ca	116 % en 109 %
K : Ca	100	"	"	125 % en 115 %
Na : Ca	10	"	"	112 % en 119 %
Fe : Ca	100	"	"	100 % en 107 %
Cu : Ca	10	"	"	105 % en 110 %

2. CaCl<sub>2</sub> 0,010 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

Verhouding in aeq . . . . .	1000	2000	4000	10000
AlCl <sub>3</sub> : Ca teruggevonden Ca . . . .	26 %	12 %	5 %	3 %
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : Ca " " . . . .	25 %	5 %	1 %	½ %

3. CaCl<sub>2</sub> 0,010 mg-aeq per 100 cm<sup>3</sup>

Verhouding in aeq . . . . .	10	100	1000
KCl : Ca teruggevonden Ca	128 %	122 %	123 %
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : Ca " "	124 %	132 %	124 %
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> : Ca " "	111 %	116 %	113 %

4.  $\text{CaCl}_2$  0,015 mg-aeq per 100  $\text{cm}^3$

Verhouding in aeq .....	1	2	4	6	8	10	20	40	60	80	100
Mg:Ca teruggevonden Ca	99%	98%	100%	106%	104%	104%	103%	97%	93%	91%	99%
Na : Ca	"	112%	116%	124%	118%	122%	117%	116%	113%	117%	107%
K : Ca	"	125%	121%	116%	122%	105%	123%	117%	122%	119%	107%
Mn: Ca	"	109%	109%	107%	114%	115%	118%	111%	111%	110%	112%
Fe : Ca	"	111%	108%	112%	106%	103%	109%	111%	110%	109%	106%

5.  $\text{CaCl}_2$  0,015 mg-aeq per 100  $\text{cm}^3$

Verhouding in aeq

Ca : Na : K : Mg : Mn : Fe	1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1	teruggevonden Ca	116 %
idem	1 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2	"	122 %
idem	1 : 4 : 4 : 4 : 4 : 4	"	128 %
idem	1 : 6 : 6 : 6 : 6 : 6	"	126 %
idem	1 : 8 : 8 : 8 : 8 : 8	"	121 %
idem	1 : 10 : 10 : 10 : 10 : 10	"	120 %
idem	1 : 20 : 20 : 20 : 20 : 20	"	107 %
idem	1 : 40 : 40 : 40 : 40 : 40	"	114 %
idem	1 : 60 : 60 : 60 : 60 : 60	"	106 %
idem	1 : 80 : 80 : 80 : 80 : 80	"	104 %
idem	1 : 100 : 100 : 100 : 100 : 100	"	108 %

6.  $\text{CaCl}_2$  0,015 mg-aeq per 100  $\text{cm}^3$

Verhouding in aeq .....	0,01	0,1	1
Na : Ca teruggevonden Ca	96 %	102 %	—
K : Ca	"	97 %	101 %
Mg : Ca	"	93 %	94 %
Mn : Ca	"	95 %	102 %
Fe : Ca	"	96 %	102 %

7. Bij de volgende serie werd weer van de reeds meermalen genoemde mengoplossing als standaard uitgegaan. Hiermede werden de onderstaande resultaten bereikt.

$\text{CaCl}_2$  0,015 (gemengd met  $\text{NaCl}$  0,015;  $\text{KCl}$  0,15;  $\text{MgCl}_2$  0,30;  $\text{MnCl}_2$  0,015;  $\text{FeCl}_3$  0,15) mg-aeq per 100  $\text{cm}^3$

Verhouding in aeq .....	2	11	20	30	100	1000
Na : Ca teruggevonden Ca	95 %	97 %	—	—	92 %	94 %
K : Ca	"	—	95 %	97 %	—	94 %
Mg : Ca	"	—	—	99 %	96 %	94 %
Mn : Ca	"	96 %	97 %	—	—	100 %
Fe : Ca	"	—	100 %	99 %	—	109 %

De fouten in de Ca-bepaling zijn in mengsels groter dan die, welke in de enkelvoudige zouten werden vastgesteld. Het blijkt echter, dat bij de toepassing van een gemengde standaardoplossing deze fouten veel kleiner worden en binnen de eerst vastgestelde foutengrens van 5 % vallen. Dit geldt natuurlijk niet voor zeer hoge concentraties, waar storende lijnen gaan optreden, zooals dat bij ijzertoevoeging het geval is, en ook niet, indien Al aanwezig is.

e. De mangaanbepaling.

Voor de bepaling van den invloed van andere zouten op de Mn-bepaling, werden weer eenige mengsels onderzocht. Deze mengsels hadden een samenstelling overeenkomende met die, welke voor de bepaling van de andere ionen gebruikt werden. Daar we uit het onderzoek van de andere ionen reeds een beeld verkregen over de storingen en vooral bij de bepaling van calcium dit beeld over het geheele gebied analoog was, hebben we ons tot een kleiner aantal analyses beperkt.

1.  $\text{MnCl}_2$  0,015 mg-aeq per 100  $\text{cm}^3$

Verhouding in aeq .....	1	5	10	30	60	100
K : Mn teruggevonden Mn	113 %	117 %	124 %	131 %	137 %	149 %

2.  $\text{MnCl}_2$  0,015 mg-aeq per 100  $\text{cm}^3$

Verhouding in aeq .....	1	5	10	30	60	100
Fe : Mn teruggevonden Mn	104 %	109 %	111 %	109 %	109 %	117 %

3.  $\text{MnCl}_2$  0,015 mg-aeq per 100  $\text{cm}^3$

Verhouding in aeq						
Mn : Na : Mg : Ca	1 : 1 : 1 : 1		teruggevonden	Mn	113 %	
idem	1 : 2 : 2 : 2		"	"	114 %	
idem	1 : 4 : 4 : 4		"	"	118 %	
idem	1 : 6 : 6 : 6		"	"	108 %	
idem	1 : 8 : 8 : 8		"	"	113 %	
idem	1 : 10 : 10 : 10		"	"	110 %	
idem	1 : 20 : 20 : 20		"	"	111 %	
idem	1 : 40 : 40 : 40		"	"	111 %	
idem	1 : 60 : 60 : 60		"	"	110 %	
idem	1 : 80 : 80 : 80		"	"	107 %	
idem	1 : 100 : 100 : 100		"	"	106 %	

4. Hierbij werd uitgegaan van de gemengde standaard-oplossing. Deze bevat per 100  $\text{cm}^3$ : 0,015 mg-aeq Mn; 0,015 mg-aeq Na; 0,15 mg-aeq K; 0,30 mg-aeq Mg; 0,015 mg-aeq Ca en 0,15 mg-aeq Fe.

$\text{MnCl}_2$  0,015 mg-aeq per 100  $\text{cm}^3$

Verhouding in aeq .....	2	11	20	30	100	1000
Na : Mn teruggevonden Mn	82 %	95 %	—	—	99 %	103 %
K : Mn	"	"	—	110 %	107 %	—
Mg : Mn	"	"	—	—	119 %	n.m. *)
Ca : Mn	"	"	—	105 %	103 %	102 %
Fe : Mn	"	"	103 %	110 %	—	87 %
	"	"	—	113 %	98 %	—
					110 %	101 %

De fouten, die bij de Mn-bepaling in gemengde oplossingen gemaakt worden, zijn ook hier grooter dan bij de bepaling in enkelvoudige oplossingen. Het toepassen van de gemengde oplossing als standaard, brengt wel eenige verbetering. De fout kan echter toch 10 % bedragen.

\*) n.m. = niet meetbaar.

### f. De ijzerbepaling.

Ook bij de bepaling van ijzer in mengoplossingen hebben we ons tot enkele gevallen beperkt. We hebben bij ijzer een soortgelijke vlakke curve als bij magnesium. De fouten zijn daarom in de enkelvoudige oplossing reeds groot.

#### 1. $\text{FeCl}_3$ 0,015 mg-aeq per 100 $\text{cm}^3$

Verhouding in aeq .....	1	10	25
Na : Fe teruggevonden Fe	113 %	117 %	123 %
K : Fe " "	119 %	113 %	115 %
Mg : Fe " "	120 %	141 %	180 %
Ca : Fe " "	111 %	102 %	105 %
Mn : Fe " "	135 %	109 %	135 %

2. Bij de volgende serie metingen werd van de gemengde standaardoplossing uitgegaan. (Fe 0,15; Na 0,015; K 0,15; Mg 0,30; Ca 0,015; Mn 0,015 mg-aeq per 100  $\text{cm}^3$ ).

#### $\text{FeCl}_3$ 0,15 mg-aeq per 100 $\text{cm}^3$

Verhouding in aeq .....	0,2	1,1	2,0	3,0	10	100
Na : Fe teruggevonden Fe	104 %	90 %	—	—	103 %	115 %
K : Fe " "	—	110 %	90 %	—	95 %	102 %
Mg : Fe " "	—	—	96 %	88 %	144 %	200 %
Ca : Fe " "	95 %	129 %	—	—	109 %	100 %
Mn : Fe " "	116 %	112 %	—	—	81 %	80 %

De fout van de ijzerbepaling blijft ongeveer van dezelfde orde, als deze in de zuivere ijzeroplossingen is. *De storingen door de aanwezigheid van de andere ionen is kleiner dan deze eigen fout.*

## II. Bepalingen in mengsels met zuren.

Om den invloed na te gaan, die anionen op de verschillende bepalingen uitoefenen, hebben we mengsels gemaakt van de chloriden met varieerende toevoegingen van verschillende zuren. Dit was de eenvoudigste weg om achter een eventuele storing te komen. Bij de bepaling in oplossingen, die maar één kation bevatten, namen we geen storing door het anion waar (zie hoofdstuk VII). Het is dus ook niet te verwachten, dat we in mengsels wél een storing zullen vinden.

Voor we echter met verschillende zuren kunnen werken, moeten we eerst nagaan, of de toevoeging van zuur op zich zelf reeds een invloed op de gehaltebepaling uitoefent. Het lag daarom voor de hand eerst met HCl na te gaan, of de gevonden hoeveelheid van de HCl-concentratie afhangt.

1. In een serie waarnemingen, waar oplossingen van de enkelvoudige chloriden (dus geen mengsels) met verschillende hoeveelheden HCl werden bedeed, vonden we de volgende cijfers:

zout		neutraal	1 n HCl	3 n HCl
NaCl	0,0001 n .....	100 %	97 %	89 %
KCl	0,001 n .....	100 %	83 %	58 %
CaCl <sub>2</sub>	0,0001 n .....	100 %	91 %	72 %
MgCl <sub>2</sub>	0,002 n .....	100 %	95 %	89 %
MnCl <sub>2</sub>	0,0001 n .....	100 %	100 %	98 %
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,0001 n .....	100 %	94 %	77 %

2. Bij een gemengde oplossing, die per 100 cm<sup>3</sup> 0,015 mg-aeq Na; 0,15 mg-aeq K; 0,015 mg-aeq Ca; 0,30 mg-aeq Mg; 0,015 mg-aeq Mn en 0,15 mg-aeq Fe bevatte, waren verschillende hoeveelheden HCl gevoegd. Met behulp van een standaard, die uit hetzelfde mengsel — maar nu zonder HCl — bestond, werd het gehalte in de zoutzure oplossingen bepaald. De resultaten zijn in procenten van de aanwezige hoeveelheid hieronder weergegeven.

HCl concentratie	teruggevonden metaal in procenten					
	Na	K	Mg	Ca	Mn	Fe
0,065 n.	99 %	97 %	100 %	97 %	95 %	79 %
0,13 n.	95 %	91 %	95 %	92 %	96 %	83 %
0,33 n.	93 %	83 %	89 %	93 %	89 %	101 %
0,63 n.	90 %	86 %	133 %	83 %	92 %	88 %
0,98 n.	90 %	79 %	140 %	76 %	97 %	81 %
1,31 n.	87 %	78 %	123 %	75 %	92 %	83 %
1,63 n.	87 %	72 %	91 %	79 %	89 %	118 %
1,96 n.	84 %	68 %	100 %	76 %	89 %	116 %

We nemen dus waar, dat door de toevoeging van HCl aan een oplossing de hoeveelheid teruggevonden metaal geringer is dan die, welke aanwezig is. Voor de hooge cijfers, die bij Mg en ook bij Fe gevonden worden, behoeven we geen uitzondering te maken. De bepaling van Fe en Mg bezit een te groote fout. In hoofdstuk IX komen we op de mogelijke verklaring van deze HCl-storing terug.

Willen we nu nagaan, of de toevoeging van andere zuren, waarbij andere anionen aan het mengsel worden toegevoegd, een storenden invloed uitoefent, dan zullen we voor de zuurfout moeten corrigeren. We kunnen dit doen door de bepaling te betrekken op een standaardoplossing, waarin een overeenkomstige hoeveelheid HCl voorkomt.

We deden dit voor de zuren HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Als mengsel werd de reeds meermalen genoemde oplossing gebruikt, die in totaal



een concentratie heeft van 0,0065 n. Hiervan werden voor elk zuur twee oplossingen bereid, die respectievelijk een concentratie van 0,005 n en 0,05 n aan een van de drie genoemde zuren bezat. Verder werden twee oplossingen gemaakt, waarvan de eene 0,002 n was aan elk van de vier zuren ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) en de tweede 0,02 n aan elk van deze zuren.

De volgende resultaten werden gevonden:

Terugggevonden hoeveelheden in procenten van de aanwezige hoeveelheden.

ion	$\text{HNO}_3$		$\text{H}_2\text{SO}_4$		$\text{H}_3\text{PO}_4$	
	0,005 n	0,05 n	0,005 n	0,05 n	0,005 n	0,05 n
Na terugggevonden	102 %	100 %	101 %	97 %	100 %	102 %
K	97 %	95 %	100 %	98 %	96 %	99 %
Mg	107 %	92 %	109 %	105 %	107 %	108 %
Ca	96 %	106 %	102 %	100 %	98 %	96 %
Mn	100 %	101 %	94 %	100 %	96 %	97 %
Fe	87 %	98 %	89 %	93 %	93 %	86 %

Voor het mengsel van de zuren werden de volgende gehalten uitgedrukt in procenten terugggevonden:

terugggevonden	Na	K	Mg	Ca	Mn	Fe
0,002 n	102 %	111 %	119 %	100 %	100 %	78 %
0,02 n	105 %	109 %	135 %	100 %	110 %	111 %

We mogen hieruit afleiden, dat er bij de bepaling van de elementen met behulp van de quantitative spectraalanalyse geen storing optreedt, die het gevolg is van de anionensamenstelling van het mengsel. Dit bevestigt de nieuwere opvatting van LUNDEGÅRDH<sup>12</sup>. Er is wel een storing door de hoeveelheid zuur, die in het mengsel aanwezig is. Door echter de standaardoplossing van dezelfde hoeveelheid zuur te voorzien is hiervoor een eenvoudige correctie aan te brengen.

### III. Eenige praktische toepassingen van de quantitative spectraalanalyse.

#### a. Kaliumbepalingen in meststoffen.

In een twaalfstal monsters van kalimeststoffen werd het gehalte aan kalium bepaald volgens de spectraalanalytische methode. De meststoffen werden hiervoor behandeld volgens de voorschriften van het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht<sup>109</sup>. Uit de volgens deze methode verkregen vloeistoffen werden de verdunningen bereid, die voor de spectraalanalytische methode het meest geschikt zijn.

Voor de gehaltecijfers maken we gebruik van de ons door het proefstation te Maastricht verstrekte analyses.

De volgende resultaten werden verkregen (in procenten K \*)):

meststof	ge- halte	ge- vonden	af- wijking	ge- vonden	af- wijking	ge- middeld	af- wijking	
Kalizout	2	34,2 %	30,8 %	-10 %	35,6 %	+4 %	33,2 %	4 %
	4	32,2 %	29,8 %	-7 %	33,8 %	+5 %	31,8 %	1 %
	6	16,2 %	14,3 %	-12 %	17,3 %	+7 %	15,8 %	2 %
	9	18,0 %	19,0 %	+6 %	19,0 %	+6 %	19,0 %	6 %
Kainiet	1	13,2 %	14,4 %	+9 %	13,7 %	+4 %	14,1 %	7 %
	3	12,6 %	12,9 %	+2 %	13,5 %	+7 %	13,2 %	5 %
	4	11,3 %	12,0 %	+6 %	11,3 %	0 %	11,7 %	4 %
	8	12,0 %	13,2 %	+10 %	12,9 %	+8 %	13,1 %	9 %
Patentkali	4	20,9 %	21,0 %	+ $\frac{1}{2}$ %	20,8 %	- $\frac{1}{2}$ %	20,9 %	0 %
	5	22,0 %	21,9 %	- $\frac{1}{2}$ %	22,1 %	+ $\frac{1}{2}$ %	22,0 %	0 %
	6	21,3 %	21,0 %	-1 %	19,7 %	-8 %	20,4 %	4 %
	7	22,4 %	21,4 %	-4 %	21,6 %	-4 %	21,5 %	4 %

De bepalingen werden op de gewone wijze uitgevoerd. Er werden eerst een aantal standaard-oplossingen, die enkel KCl bevatten, gespectrografeerd, daarna de meststoffen, waarna de standaard-oplossingen werden herhaald. Dit werd op een tweetal fotoplatten gedaan, zoodat we twee reeksen van gehalten krijgen. Uit de analyses blijkt, dat we met toevallige fouten te doen hebben. Nu eens worden grootere hoeveelheden kalium, dan weer kleinere hoeveelheden gevonden. *De nauwkeurigheid is echter niet grooter dan 10 %.* Voor de bepaling van het kaliumgehalte van een meststof is deze nauwkeurigheid in het algemeen niet voldoende. Ook door het gemiddelde te nemen van de twee analyses, wat we in bovenstaande tabel ook deden, is de nauwkeurigheid niet veel grooter geworden. Er blijven een paar groote fouten, zoodat we daarmee rekening hebben te houden.

b. *De analyse van eenige mengsels.*

A. In een mengsel, dat uit  $KMnO_4$ ,  $MgSO_4$  en  $CaCO_3$  bestond, werd het gehalte aan K, Mn, Mg en Ca bepaald. Hiervoor werd het permanganaat met HCl omgezet in  $MnCl_2$ , terwijl tevens het carbonaat in chloride werd veranderd. De overmaat zuur, die toegevoegd was, werd in de standaard-oplossingen eveneens toegevoegd. De opname werd op twee platen gedaan. Op elke plaat werden volgens den aangenomen regel twee spectra van de oplossingen opgenomen.

ion	gehalte	gevonden	afwijking	gevonden	afwijking
K .....	7,42 %	7,4 %	0 %	8,7 %	17 %
Mn .....	10,42 %	9,7 %	7 %	11,4 %	10 %
Mg .....	8,08 %	3,4 %	58 %	5,3 %	35 %
Ca .....	12,01 %	13,3 %	11 %	12,2 %	2 %

\*) We wijken hier af van de gebruikelijke, maar naar onze meening onjuiste methode om het K-gehalte in  $K_2O$  uit te drukken<sup>110</sup>.

B. In een mengsel, dat uit  $K_2SO_4$ ,  $CaCO_3$ , en  $MgCO_3$  was samengesteld, werd het gehalte aan K, Ca en Mg bepaald. Het mengsel werd in een overmaat zuur opgelost en aan den standaard werd dezelfde overmaat zuur toegevoegd. Ook van dit mengsel werden twee analyses uitgevoerd.

ion	gehalte	gevonden	afwijking	gevonden	afwijking
K .....	18,89 %	19,3 %	2 %	18,8 %	$\frac{1}{2}$ %
Ca .....	6,62 %	6,35 %	4 %	6,4 %	4 %
Mg .....	10,92 %	10,6 %	3 %	9,6 %	12 %

C. In een mengsel, dat samengesteld was uit  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $NaNO_3$  en  $MgCO_3$  werd het gehalte aan Fe, Na en Mg vastgesteld. De stof werd in verdund zoutzuur opgelost en eenzelfde hoeveelheid zuur werd aan de standaard-oplossingen toegevoegd. Het mengsel werd op drie platen opgenomen, zoodat we over drie analyse-resultaten beschikken.

ion	gehalte	gevonden	afwijking	gevonden	afwijking	gevonden	afwijking
Fe	2,79 %	2,1 %	25 %	3,6 %	29 %	2,4 %	14 %
Na	8,12 %	6,8 %	16 %	6,8 %	16 %	6,7 %	17 %
Mg	8,12 %	5,9 %	27 %	5,0 %	38 %	3,8 %	52 %

D. In een mengsel van  $CaCO_3$ ,  $KH_2PO_4$  en  $MgCO_3$  werd het gehalte bepaald van Ca, K en Mg. Het mengsel werd in HCl opgelost en aan den standaard werd een overeenkomstige hoeveelheid HCl toegevoegd. Het mengsel werd op drie platen opgenomen. De resultaten hiervan waren:

ion	gehalte	gevonden	afwijking	gevonden	afwijking	gevonden	afwijking
Ca	12,08 %	11,5 %	5 %	10,6 %	12 %	19,9 %	18 %
K	14,37 %	14,0 %	3 %	15,0 %	4 %	3,9 %	4 %
Mg	5,19 %	5,8 %	12 %	5,0 %	4 %	3,8 %	27 %

E. In een mengsel van  $KH_2PO_4$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$  en  $CaCO_3$  werd het gehalte aan Ca en K vastgesteld. De voor het oplossen benodigde hoeveelheid zuur werd ook aan de standaard-oplossingen toegevoegd. De analyse werd wederom op twee platen uitgevoerd.

ion	gehalte	gevonden	afwijking	gevonden	afwijking
K .....	7,19 %	6,5 %	10 %	6,1 %	15 %
Ca .....	26,23 %	25,3 %	3 %	25,8 %	2 %

F. Het gehalte aan K, Mg, Ca en Fe werd bepaald in een mengsel van  $KNO_3$ ,  $MgSO_4$ ,  $CaSO_4$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ , en  $Fe_3(PO_4)_2$ . De analyse werd viermaal uitgevoerd. De afwijking van een van de bepalingen van Ca is waarschijnlijk niet essentieel en zal op een verdunningsfout berusten.

We namen nooit dergelijke groote afwijkingen bij de bepaling van Ca waar, terwijl het gevonden gehalte tweemaal zoo groot is als bij de andere analyses gevonden werd.

ion	ge- halte	ge- vonden	af- wijking	ge- vonden	af- wijking	ge- vonden	af- wijking	ge- vonden	af- wijking
K	15,4 %	14,8 %	4 %	15,2 %	1 %	16,3 %	6 %	13,8 %	10 %
Mg	1,95 %	2,6 %	33 %	1,4 %	28 %	1,3 %	33 %	1,6 %	15 %
Ca	8,53 %	7,8 %	8 %	8,2 %	4 %	15,5 %	?	7,4 %	13 %
Fe	4,7 %	1,8 %	62 %	2,1 %	55 %	2,4 %	49 %	3,6 %	23 %

Ook uit de analyses van de mengsels kunnen we besluiten, dat de fout van de methode voor Na, K en Ca ongeveer 10 % kan bedragen. Voor de bepaling van Mg en Fe is de methode ongeschikt, tenzij men met de orde van grootte van de hoeveelheid kan volstaan.

Uit het vooronderzoek met de chloriden en de verschillende anionen weten we, dat dit ook de daar bepaalde grenzen zijn. Het heeft geen zin scheidingen van de verschillende elementen te gaan uitvoeren. De methode is vooral door haar snelheid in bepaalde gevallen te prefereren. Bij het uitvoeren van scheidingen valt deze snelheid geheel weg, daar juist voor de uitvoering van de scheidingen de meeste tijd noodig is.

### c. Analyses van Plantenmateriaal.

Voor de toepassing van de spectraalanalyse bij plantenmateriaal gingen we in de eerste plaats na, hoe of het met de reproduceerbaarheid van de analyses gesteld was. Hiervoor werd gekozen een monster hooi, een monster spinazie, een monster aardappelen en een monster bietenblad. Hiervan werd, na verassing en scheiding van het kiezelzuur, op verschillende fotografische platen en in verschillende verdunningen het gehalte aan Na, K, Mg en Ca vastgesteld langs den spectraalanalytischen weg. Uit de resultaten werd het gemiddelde berekend en ook de middelbare fout van de enkele analyse (m). Deze middelbare fout is slechts een ruwe benadering van de eigenlijke fout, omdat over te weinig waarnemingen beschikt werd. Doordat de afwijkingen echter geheel in de orde liggen van de te verwachten fouten, kunnen we wel waarde aan de cijfers hechten.

De volgende analyse-resultaten werden verkregen (mg-aeq per 100 g droge stof):

Ion	resultaten van de analyses	gemiddeld	m
Na	5,7 — 7,4 — 5,9 — 7,9 — 7,4 — 8,4 — 7,7	7,2	14 %
Na	6,9 — 6,5 — 7,1 — 5,7 — 5,0	6,2	13 %
Na	3,9 — 4,2 — 4,5 — 4,1	4,2	7 %
Na	32,4 — 34,5 — 32,3	33,1	4 %

Ion	resultaten van de analyses	gemiddeld	m
K	57,0 — 56,0 — 60,3 — 56,5	57,5	3 %
K	114 — 118 — 111 — 130 — 98 — 113	113,8	9 %
K	18,8 — 20,2 — 18,5 — 19,0 — 16,3 — 18,5	18,6	7 %
K	29,0 — 36,1 — 34,8 — 36,2	34,0	10 %
Mg	13,0 — 8,2 — 8,3 — 7,9	9,4	27 %
Mg	54,0 — 45,6 — 67,0 — 62,0 — 52,8	56,3	15 %
Mg	12,0 — 9,2 — 6,9 — 8,6 — 11,3 — 14,0 — 19,4	11,6	35 %
Mg	39,6 — 37,2 — 24,8 — 47,6	37,3	25 %
Ca	24,5 — 22,8 — 23,9 — 23,1	23,6	4 %
Ca	64,9 — 60,8 — 58,0	61,2	6 %
Ca	6,3 — 6,7 — 6,2 — 6,0	6,3	5 %

In asschen van plantenmateriaal is de reproduceerbaarheid van de methode gelijk aan de nauwkeurigheid. We moeten nu echter nog een vergelijking maken met de chemische methode om na te gaan, of er systematische afwijkingen plaats hebben. Van een aantal monsters haverstroo is het spectrografisch bepaalde gehalte aan kalium vergeleken met het gehalte, dat met de chemische bepaling gevonden is. De resultaten hiervan zijn in de volgende tabel weergegeven:

Gevonden mg-aeq per 100 g droge stof

No monster	K-gehalte (chem.)	K-gehalte (spectr.)	afwijking
1	37,8	35,5	6 %
2	34,1	34,2	$\frac{1}{2}$ %
3	26,2	23,4	11 %
4	41,4	38,9	6 %
5	35,0	30,8	12 %
6	33,5	28,2	16 %
7	35,5	32,8	8 %
8	33,6	31,8	5 %
9	34,1	31,3	8 %

Van een ander aantal monsters haver (groen gewas) bepaalden we het gehalte aan K, Mg en Ca zoowel spectraalanalytisch als langs den gewonen chemischen weg. Hiervan waren de resultaten:

No monster	K-gehalte (chem.)	K-gehalte (spectr.)	Afwijking
1	86,9	81	7 %
2	120,4	115	5 %
3	128,3	131	2 %
4	136,8	137	0 %

No monster	Mg-gehalte (chem.)	Mg-gehalte (spectr.)	afwijking
1	9,3	6,2	33 %
2	8,3	6,2	25 %
3	9,2	6,9	25 %
4	8,6	5,4	37 %

No monster	Ca-gehalte (chem.)	Ca-gehalte (spectr.)	Afwijking
1	25,5	25,6	0 %
2	22,2	20,7	7 %
3	31,4	31,4	0 %
4	26,5	27,8	5 %

*Bij de door ons onderzochte monsters blijft de fout van dezelfde orde als die, welke bij de mengsels gemaakt wordt. Dat is dus voor Mg een fout van ongeveer 30 % en voor de andere ionen een afwijking van ongeveer 10 %. Dit is niet in overeenstemming met de literatuurgegevens, die fouten van 1—4 % aangeven<sup>111</sup> (uitgezonderd de mededeeling van het Instituut voor Suikerbietenteelt).*

## HOOFDSTUK IX

### DE STORINGEN

In het vorige hoofdstuk hebben we kennis gemaakt met de storingen, die bij de bepaling in mengsels optreden. Dat deze storingsfout aanwezig is, blijkt niet alleen uit het verschijnsel, dat de totale afwijking groter is dan die, welke we eerst berekend hebben, maar ook het verschijnsel, dat deze fout niet toevallig verdeeld is over de waarnemingen, is hiervoor een duidelijk bewijs. Vooral bij de mengsels, die van het Ca-ion met andere zouten gemaakt werden, blijkt dit duidelijk. We zullen in dit hoofdstuk trachten de oorzaken van deze storingen aan te geven.

Soms is dit zeer eenvoudig, in andere gevallen is alleen een vermoeden aan te geven. De juiste oorzaak kan in vele gevallen pas na een langdurig onderzoek worden vastgesteld. We zullen eerst de mogelijke oorzaken van de optredende storingen opsommen. Dit zijn de volgende:

1. Storingen in het spectrum,
  - a. door het optreden van banden,
  - b. door het optreden van lijnen.
2. Storingen in de vlam,
  - a. door veranderingen van den vorm van de vlam,
  - b. door veranderingen van de evenwichten in de vlam.
3. Storingen in de verstuuving,
  - a. door veranderingen van de verstoven hoeveelheid vloeistof,
  - b. door veranderingen in de stabiliteit van den nevel.

De storingen, die door het optreden van banden in het spectrum ontstaan, worden voor het grootste gedeelte door de toegepaste correctiemethode — de bepaling van  $Q$  — geëlimineerd. Deze storingen zullen pas in extreme gevallen kunnen optreden.

De storing door het samenvallen van de lijn, die voor het meten van een element gebruikt wordt, met die van een begeleidend element, is afhankelijk van de dispersie van den spectrograaf. Hoe groter deze dispersie is, hoe minder last men van deze storing zal ondervinden.

De storingen door de verandering van den vorm van de vlam treden op als het platinagaasje niet goed gezuiverd is en dan vooral, indien met geconcentreerde oplossingen gewerkt wordt. In het algemeen zijn deze storingen te voorkomen.

Hoe de veranderingen door verschuiving van evenwichten in de vlam plaats hebben, weten we niet. Er is weinig bekend over de evenwichten bij de temperatuur van de vlam.

Ook van de veranderingen, die door de verstuiving veroorzaakt worden, zijn weinig quantitative mededeelingen te doen. We weten alleen, dat zoowel de hoeveelheid verstoven vloeistof als de stabiliteit van den nevel afhankelijk zijn van de viscositeit en de oppervlaktespanning van de vloeistof.

#### a. Storingen bij de Na-bepaling.

Voor onze metingen hebben we gebruik gemaakt van het doublet met de golflengten van 5890 en 5896Å. Banden hebben we bij ons onderzoek in dit gebied niet waargenomen.

Volgens de International Critical Tables<sup>112</sup>, komen in dit gebied de volgende spectraallijnen van de door ons onderzochte mengsels voor.

Kalium	— atoomlijn	— 5832 Å	— 7R *)
Magnesium	— „	— 5711 Å	— 5
Calcium	— ?	— 5868 Å	— 4r
„	— ?	5857 Å	— 10
Mangaan	— ?	— 5848 Å	— 3
IJzer	— ?	— 5914 Å	— 6 en eenige zwak-
Koper	— atoomlijn	— 5782 Å	— 6 kere lijnen.

De storing, die bij Na optreedt, indien kalium wordt toegevoegd, is te verklaren door de storende K-lijn. Ook de storing, die door Ca en door ijzer veroorzaakt wordt, is door het samenvallen van de lijnen van het te bepalen element met die van de begeleidende stof te verklaren.

Het is wel opvallend, dat de storing door Ca het sterkste is, daarna die, welke door K veroorzaakt wordt en daarna in volgorde Mg, Fe en Mn. In groote trekken komt dit met de afname in sterkte van de storende lijnen overeen. Ook bij koper, waar we één geval van onderzochten, komt een lijn in het gebied van de Na-lijn voor.

Waarschijnlijk treedt ook bij de Na-bepaling de later te bespreken storing in de verstuiving op, die we bij de Ca-bepaling zullen behandelen. Deze is echter overdekt door de bovengenoemde lijnstoring.

De storing, die door de toevoeging van zuur plaats heeft, zullen we voor de zes ionen gemeenschappelijk na de storingen door de kationen behandelen.

#### b. Storingen bij de K-bepaling.

Voor de bepaling van het K-ion maken we gebruik van het doublet met de golflengten van 4044 en 4047Å. Indien hooge concentraties van

\*) Het is de gewoonte om de sterkte van de spectraallijnen in een tiendeelige schaal uit te drukken. Het getal 10 geeft de grootste sterkte aan. Indien de lijn een resonance lijn is, wordt dit met R of r aangegeven. Indien niet bekend is, of de lijn door het atoom of het ion wordt uitgezonden, is dit met een vraagteken aangegeven.



Na, Mg of Fe aanwezig zijn, is de zwarting van den achtergrond wat grooter. Er zijn dan banden aanwezig. De zwarting van de banden is echter van dien aard, dat er geen storing door veroorzaakt wordt; neemt uitgedrukt in den galvanometeruitslag ongeveer 10 % toe.

Lijnen, die een storenden invloed kunnen uitoefenen, komen alleen bij Fe en Mn voor.

Mangaan — atoomlijn — 4041 Å — 6 en ook 4033 Å — 8 R  
Ijzer — „ — 4046 Å — 8 R

We vinden bij kalium dan ook geen storing, die veel en regelmatig buiten het voor de enkelvoudige kaliumoplossing vastgestelde gebied ligt, indien aan de oplossing Na, Mg en Ca alleen of in mengsel worden toegevoegd.

De lijnenstoring door de ionen Mn en Fe is zeer duidelijk. Vooral de storing door Mn is zoo, dat bij een Mn-concentratie van 10 % der K-concentratie er al een duidelijke invloed is. Bij gelijke hoeveelheden van Mn en K is de meting van het K-ion al zeer lastig. Het vinden van een minimum in den uitslag van den galvanometer gaat dan nog net. Bij een verhouding van 4 Mn op 1 K was de meting niet meer mogelijk. Dit hangt natuurlijk ook voor een groot deel samen met de kleine dispersie van den door ons gebruikten spectrograaf. Door toepassing van andere instrumenten is het storingstraject te verschuiven.

De storing door ijzer treedt veel minder op. Pas bij een verhouding van 20 Fe op 1 K was de storing goed te merken en viel ze buiten de foutengrens van de K-bepaling.

We moeten hierbij nog opmerken, dat we de storing maar voor één concentratie aan kalium vaststelden. Voor andere concentraties is het gebied van storingen door lijnen iets verschoven. Het door ons onderzochte gebied is het midden van het goede traject voor de bepalingen. Dit laatste geldt ook voor de andere ionen, die onderzocht werden.

Evenals bij Na zal ook bij K de storing, die door de verstuiving veroorzaakt wordt, optreden. Daar we echter bij de bepaling van K, van een oplossing, die 10 maal zoo geconcentreerd is als die van Na of Ca uitgaan, zal hier de storing geen practische beteekenis hebben. Bij de Ca-bepaling komen we hier nader op terug.

### c. Storingen bij de Mg-bepaling.

De magnesiumbepaling wordt gedaan met behulp van de spectraallijn, die een golflengte heeft van 2852 Å. Banden werden in dit gebied niet waargenomen. Alleen Na heeft een spectraallijn, die met de meetlijn van Mg samenvalt. Deze heeft ook een golflengte van 2852 Å.

Door de groote fout, die aan de magnesiumbepaling ook in de enkelvoudige oplossing kleeft, is het zeer moeilijk zich een oordeel over de storingsfout, die door de toevoeging van andere ionen ontstaat, te vor-

men. We nemen in het algemeen een afname van het gehalte waar onder invloed van de toegevoegde zouten. Door de regelmaat, waarmede deze afname met verhooging van de concentratie van de toegevoegde zouten toeneemt, meenen we echter te mogen concludereen, dat ze essentieel is. Het is mogelijk, dat dit veroorzaakt wordt door de toename der viscositeit van de vloeistof als gevolg van de toename in concentratie. We moeten hierbij bedenken, dat het Mg-ion juist in de hoogste concentraties bepaald wordt. De oplossing, die naast Mg de drie ionen K, Ca en Mn bevat, is bij de verhouding 100 ongeveer 1 normaal.

De storing door Na geeft bij de lagere concentraties hetzelfde beeld als die van de andere ionen. Bij de hogere concentraties komt hier het effect van de Na-lijn met de golflengte 2852 Å bij. Dit effect is tegengesteld. We zien dan ook, dat bij een verhouding van 20 maal zooveel Na als Mg er geen tekort maar een teveel gevonden wordt.

#### d. Storingen bij de Ca-bepaling.

In de nabijheid van de Ca-lijn met een golflengte van 4227 Å komen drie volgende lijnen voor:

Kalium	—	?	—	4223 Å	—	5	en	4226 Å	—	? — 4
Mangaan	—	atoomlijn	—	4235 Å	—	8				
IJzer	—	?	—	4227 Å	—	7				

Van een storing door deze lijnen is echter niet veel te bemerken. Het algemeene beeld, dat we van de storing bij de calciumbepaling vinden door toevoeging van andere zouten, is een verhooging van 10 à 20 procent. Deze storing ligt altijd aan dezelfde zijde en is onafhankelijk van het soort element, dat is toegevoegd. Verder is de storing onafhankelijk van de concentratie van het toegevoegde zout. Bij een verhouding 1 op 1 is ze practisch gelijk aan die, welke optreedt bij de verhouding, waarbij 100 maal zooveel ander metaal als Ca aanwezig is. De storing is evenmin additief, indien verschillende ionen tegelijk worden toegevoegd.

Indien we een verklaring voor deze storing willen geven, dan kan dit slechts met de noodige reserve gebeuren.

Het lijkt ons niet waarschijnlijk, dat er een storing in de evenwichten van de vlam zal optreden. Indien dit immers het geval was, dan zou het moeilijk te begrijpen zijn, dat alle elementen een soortgelijke afwijking geven. In dit geval zou er van de begeleidende stof een specifieke werking moeten uitgaan. Veranderingen in den vorm van de vlam zijn uitgesloten, wat we door reeds genoemde metingen hebben aangetoond. Er blijft dus niets anders over, dan een verandering van de verstuiving als gevolg van de toevoeging van de andere stoffen. Het bewijs hiervoor hebben we niet kunnen leveren. Voor water is het nog betrekkelijk eenvoudig met behulp van wattenproppen en  $\text{CaCl}_2$  de verstoven hoeveelheid vloeistof te bepalen. Voor een waterige oplossing van zouten is dit

veel moeilijker. De grootste hoeveelheid nevel wordt bij het water weggevangen door de verdamping. Bij een zoutoplossing is deze methode niet toe te passen. We hebben echter den indruk gekregen, dat de stabiliteit van den nevel met de concentratie aan zouten toeneemt. Dit zou een mogelijke verklaring zijn voor het feit, dat bij toevoeging van zouten ook een hooger gehalte aan Ca gevonden wordt. Voor kalium vinden we een dergelijke verhooging niet, voor Na wel, voor Mn ook, terwijl voor Mg en Fe als gevolg van de onnauwkeurigheid der bepaling weinig hierover te zeggen is.

Nu is de concentratie van de standaard-oplossingen, die voor de K-bepaling gebruikt worden, 10 maal zoo groot als die voor Na, Ca en Mn. We kunnen ons nu voorstellen, dat juist in de kleine concentraties de stabiliteit van den nevel door toevoegingen wordt verhoogd.

Voor de practische toepassing van de methode is dit echter niet zoo'n groot bezwaar. We gebruiken daar immers als standaard een mengoplossing, die een concentratie heeft, welke ongeveer gelijk is aan die, welke voor de kaliumbepaling gebruikt wordt. Het bleek dan ook, dat bij de toepassing van een standaard, die uit het mengsel van de zes ionen bestaat, er bij de bepaling slechts iets grootere afwijkingen werden gevonden dan vroeger waren vastgesteld.

Een tweede storing, die bij de Ca-bepaling optreedt, is de storing door aluminium. Deze werd door MITTCHELL en ROBERTSON<sup>113</sup> beschreven voor Ca en Sr. We kunnen hieraan nog toevoegen Mg en Ba, zoodat deze storing voor alle aardalkalimetalen geldt. Volgens MITTCHELL zou zij veroorzaakt worden door een absorptie van het uitgezonden Ca-licht. Hoe zij zich dit voorstellen, is niet door hen beschreven. Wij denken echter een andere oorzaak te kunnen aangeven. Naar onze meening moet deze niet gezocht worden in een absorptie van het uitgezonden licht, maar in een vermindering van de lichtuitzending. Dit is mogelijk, als in de vlam een niet vluchtig aluminaat gevormd wordt van het aardalkalimetaal. Indien dit het geval is, dan moet met een afname in de zwarting van de Ca-lijn ook een afname van de Al-lijn gepaard gaan. We kunnen hiervoor in de volgende cijfers een aanwijzing vinden. De zwarting van de Al-lijn met een golflengte van 3962 Å bedroeg uitgedrukt in Q voor een 0,2 molair en een 0,5 molair oplossing resp. 875 en 771. Na toevoeging van Ca 0,0001 n bedroegen deze zwartingen respectievelijk 893 en 783. Bij toevoeging van veel Ca aan een Al-zout verdween de zwakke Al-lijn geheel.

Het lijkt ons beter hierin de verklaring te zoeken dan in een absorptie van het uitgezonden licht. Hiervoor zou het noodig zijn, dat het Al-atoom in staat is energie op te nemen, die met het uitgezonden licht van Ca overeenkomt. Echter bezit het Al-atoom geen spectraallijnen, die met deze golflengte overeenkomen.

De storing, die door de toevoeging van zuren ook bij het Ca-ion optreedt, zullen we met die der andere ionen bespreken.

*e. De storingen bij de Mn-bepaling.*

Voor een eventueele storing door het samenvallen der lijnen komen in aanmerking kalium en ijzer, die in de omgeving van de Mn-lijn met een golflengte van 4031 Å licht kunnen uitzenden.

Kalium	—	atoomlijn	—	4044 en 4047 Å	beide	10 R
Ijzer	—	„	—	4045 Å	—	8 R

Van de kaliumlijn wordt hinder ondervonden, indien de concentratie 30 maal zoo groot is als die van het Mn (in het door ons onderzochte geval). Van ijzer is de storing pas merkbaar bij een honderdvoudige hoeveelheid.

De gewone storing, die we op rekening van veranderingen in de verstuiving willen stellen, komt hier ook voor. Door toepassing van de gemengde standaard is deze echter te voorkomen. Deze verstuivingsstoring is weer van de orde van 10 %.

*f. De storingen bij de Fe-bepaling.*

Evenals bij de magnesiumbepaling, is het effect van de toevoeging van andere zouten hier weer moeilijk te beoordeelen. Ook hier is de fout, die aan de Fe-bepaling kleeft, groot en van dezelfde orde als de afwijkingen, die door de aanwezigheid van andere zouten wordt veroorzaakt. Van een storing door andere lijnen is geen sprake, daar deze niet in het gebied van de Fe-lijn met een golflengte van 3860 Å optreden. Wel is een sterke storing door den magnesiumband, die in dit gebied voorkomt, aanwezig. Deze band treedt echter pas bij hooge concentraties van Mg op, zoodat ook pas bij een groote overmaat magnesium hiervan hinder wordt ondervonden.

De gewone storing door de verstuiving is waarschijnlijk wel aanwezig. Door de standaard-oplossing, die het mengsel van de ionen bevat, toe te passen is een kleine verbetering in de fout te bespeuren.

*g. De storing door de aanwezigheid van overmaat zuur.*

De verklaring van de storing, die het gevolg is van een overmaat zuur en die in tegenstelling met de kationenstoringen het gehalte drukt, meenen we in de evenwichten, die zich in de vlam instellen, te moeten zoeken. We zien hier wel het verschijnsel, dat door verhooging van de concentratie van het zuur de storing grooter wordt. We nemen tevens waar, dat het onverschillig is, welk zuur we voor de toevoeging gebruiken. De anionen storen dus niet in oplossingen, die meer kationen bevatten, evenmin als ze dit doen in de enkelvoudige oplossing.

Het bleek, dat de storing niet geheel te reproduceeren was. Qualitatief wel, quantitatief echter niet. In sommige series opnamen is de storing door toevoeging van kleine hoeveelheden zuur sterker, dan dat in een andere serie opnamen het geval was. Zou de storing een verstuivings-

kwestie zijn, dan was dit waarschijnlijk niet het geval. Door het verschil, dat zich in den loop van eenige maanden in de instelling van den druk van acetyleen en lucht voordoet, wordt niet altijd met een vlam gewerkt, die volkomen gelijk is. Voor één serie onderzoekingen heeft dit natuurlijk geen beteekenis. In de korte periode van het opnemen hiervan is geen verschil aanwezig. Bij opnamen, die langen tijd uiteenliggen, is dit verschil er wel. Door het verschil in temperatuur van de kamer is de luchtdruk door het gebruik van een gesloten kwikmanometer niet altijd precies dezelfde. Kortom de reductietoestand van de vlam zal op twee ver uiteengelegen tijden verschillend zijn.

We meenen om deze redenen dan ook te mogen aannemen, dat de toevoeging van zuur, invloed op de reductie van het zout uitoefent.

In een eenvoudige vergelijking kunnen we de reductie van een zout tot metaal als volgt voorstellen:



Door de aanwezigheid van het zuur is het evenwicht meer naar links gelegen. Als gevolg hiervan zijn er minder metaalatomen in de vlam en kan er dus ook minder licht geëmitteerd worden.

Het verschil in reductie-toestand van de vlam als gevolg van een verschil in de gas-lucht verhouding, zal op dit evenwicht invloed uitoefenen. Het is waarschijnlijk om deze redenen, dat de storing niet quantitatief te reproduceeren is.

Een andere bron van storingen moeten we ook nog noemen. Deze is bij ons onderzoek van mengsels niet naar voren gekomen, maar kan bij de toepassing van de analysemethode fouten veroorzaken. We bedoelen hiermede de aanwezigheid van oppervlakte-actieve stoffen. Deze stoffen kunnen in zeer kleine concentraties de oppervlaktespanning geheel veranderen. Het gevolg hiervan is een verandering van de hoeveelheid nevel, die aan de vlam wordt toegevoerd. Het zal daarom noodig zijn voor elk type onderzoek eerst na te gaan, of deze stoffen eventueel aanwezig zijn. Door verwijdering — gloeien van de te onderzoeken stof — of door dezelfde stof aan den standaard toe te voegen, is het mogelijk ook deze mengsels te onderzoeken.

De storingen, die we besproken hebben, zullen in vele gevallen niet zoo'n belangrijke rol bij de toepassing van de analyse spelen. In de meeste gevallen is bij de toepassing van de spectraal-analytische methode voor het onderzoek van plantenasschen of van kationenbezettingen van den grond de verhouding van de verschillende ionen niet zoo, dat er een storing door de begeleidende stoffen behoeft op te treden. Het is echter wel noodig voor het onderzoek van mengsels steeds gebruik te maken van een standaard-oplossing, die een mengsel is van meer zouten. Alleen voor de bepaling van kalium is dit niet noodig. Voor het aan-

toonen van verontreinigingen, waarbij men van een geconcentreerde oplossing uitgaat, moet echter rekening worden gehouden met een mogelijke storing door lijnen en banden. In elk geval moet dan eerst uitgemakt worden, of de methode toe te passen is.

De storingen zijn in de normale gevallen van dien aard, dat voor Na, K, Ca en Mn met een fout van 10 % rekening moet worden gehouden, terwijl voor Fe en Mg met een fout van 25 % moet worden gerekend.

## HOOFDSTUK X

### EEN VERGELIJKING TUSSCHEN DEN KOSTPRIJS VAN DE CHEMISCHE EN DE SPECTRAALANALYTISCHE METHODE

Voor het berekenen van den kostprijs van de chemische en de spectraalanalytische methode maken we eenige beperkingen. In de eerste plaats brengen we de kosten, welke veroorzaakt worden door de leiding van het laboratorium, niet in rekening. Hieronder vallen het salaris van den staf en de onkosten, die met de administratie der resultaten gemaakt worden. We willen het geval dus als volgt stellen:

de leiding van het laboratorium gaat den prijs vergelijken, die door haar voor de analyses betaald moet worden.

In de tweede plaats zijn er verschillende onkosten, die plaatselijk variëren, zooals de prijzen van gas, water en electriciteit. We hebben ons hierbij naar de Wageningsche omstandigheden gericht. Verder hebben we aangenomen, dat de bouw van het laboratorium ideaal is. De tijden, die door overmatige verplaatsing van het personeel, eventueel met glaswerk en dergelijke verloren gaan, zijn minimaal genomen. HUDIG<sup>114</sup> heeft over den doelmatigen bouw van een laboratorium reeds een en ander gezegd, zoodat we hier niet nader op behoeven in te gaan. Volgens zijn ervaring kan men in een slecht ingericht laboratorium ongeveer 50 % van den tijd met onnoodig geloop verliezen<sup>73</sup>.

De onkosten, die aan een analyse verbonden zijn, willen we in vier groepen splitsen, te weten:

1. *Directe onkosten.* Hieronder verstaan we de onkosten, die door het gebruik van chemicaliën, gas, water, electriciteit en andere benodigdheden telkens weer bij de analyse terugkeeren.
2. *Afschrijving instrumenten enz.* Hieronder verstaan we de afschrijving van glaswerk, toestellen, branders, driepooten, waterbaden, en allerlei andere benodigdheden, die voor meer analyses gebruikt kunnen worden. Tevens wordt in dezen post het onderhoud hiervan berekend.
3. *Loonen.* Hieronder wordt verstaan de loonen van het personeel, dat direct bij de analyses betrokken is. Dit zijn dus de loonen van de analysten, hulp-analysten, spoeljongens enz. Bij deze loonen wordt tevens de verzekering in rekening gebracht.

4. *Aandeel algemeene onkosten.* Hieronder verstaan we dat gedeelte van de algemeene bedrijfskosten, zooals huur, verwarming, verlichting, ventilatie, schoonmaak, die voor rekening van de ruimte, welke voor de analyses noodig is, komt.

We moeten nu den arbeidstijd nagaan, die voor het verrichten van de chemische analyse en die, welke voor het verrichten van de spectraalanalytische methode noodig is. Daar we ons bij de kostenberekening zullen beperken tot één soort analyse, zullen we hiervan uitgaan. We kiezen als analyse de bepaling in een plantenasch van Na, K, Mg en Ca, en zullen deze bepalingen in duplo in het vervolg als een „aschanalyse” aanduiden.

Volgens de spectraalanalytische methode kunnen we met behulp van een fotoplaat 6 „aschanalysen” doen.

Voor het chemisch onderzoek is naar onze ervaring de handigste werkwijze die, waarbij men in zesvoud werkt. Dat wil dus zeggen de werkwijze, waarbij men 3 „aschanalysen” tegelijkertijd dezelfde bewerkingen laat ondergaan. De benodigde tijd voor het onderzoek kunnen we nu als volgt analyseeren:

A. *De voorbereiding van 6 monsters.*

	Werktijden	Wachttijden
1. Inschrijven en uitspreiden .....	45 min	
2. Drogen .....		gem. 72 h
3. Versnijden en malen .....	1 h	
4. Afwegen voor verassing en vochtbepaling	15 min	
5. Drogen in de droogstoof.....		2 h
6. Wegen voor de vochtbepaling.....	15 min	
7. Drogen in de droogstoof.....		1 h
8. Wegen voor de vochtbepaling.....	15 min	
9. Verasschen .....		3 h
10. Asch oplossen en afrooken met HCl.....	15 min	3 h
11. Oplossing filtrereen, uitwasschen en aanvullen	75 min	
Totale tijd noodig voor de voorbereiding...	$3\frac{1}{2}$ h	

B. *De chemische bewerkingen voor de bepaling van Ca, Mg, K en Na in 3 monsters in duplo.*

	Werktijden	Wachttijden
1. Acetaatscheiding, filtrereen en uitwasschen	1 h	
2. Indampen .....		4 h
3. Ammoniumzouten afrooken .....	15 min	30 min
4. Oplossen, filtrereen, Ca neerslaan als oxalaat, dit herhalen .....	1 h	8 h
5. Oplossen en titreeren.....	30 min	
6. Filtraat indampen voor de Mg-bep.....		3 h
7. Afrooken van de ammoniumzouten .....	15 min	30 min
8. $MgNH_4PO_4$ neerslaan, affiltreeren, uitwasschen, oplossen en titreeren .....	2 h	1 h
9. Barietscheiding, koken, filtrereen en uitwasschen .....	2 h	



	Werktijden	Wachttijden
10. Indampen .....		4 h
11. Ammoniumzouten afrooken .....	15 min	30 min
12. $KClO_4$ neerslaan, indampen, affiltreren en uitwasschen .....	75 min	3 h 2 h 2 h
13. Drogen in de droogstoof .....		
14. Indampen van het filtraat met $MgO$ .....		
16. Wegen van het $KClO_4$ .....	15 min	
17. Filtreren van het ingedampde filtraat .....	1 h	
18. Neerslaan van het tripelzout, wachten, af- filtreren en uitwasschen .....	1 h	2 h
19. Wegen van het tripelzout .....	15 min	
<hr/>		
Totale tijd voor de chemische analyse .....	10½ h	
C. <i>Het halen, brengen en spoelen van glaswerk voor de chemische analyse</i> .....	3 h	
D. <i>Het berekenen van de chemische analyses.</i>	1 h	
E. <i>Het spectraalanalytisch onderzoek van 6 „aschanalysen”.</i>		
a. Het opnemen van de spectrogrammen	Werktijden	Wachttijden
1. Verdunningen maken .....	1 h	
2. Het opnemen van 40 spectrogrammen ..	75 min	
3. Ontwikkelen, fixeeren en schoonmaken..	30 min	
4. Het spoelen van de fotografische plaat..		1 h
5. Het drogen van de plaat .....		12 h
b. Het uitmeten van de fotografische plaat		
1. Instelling van het evenwicht .....		30 min
2. Uitmeten van 4 series lijnen .....	75 min	
<hr/>		
Totale tijd voor de spectraalanalyse .....	4½ h	
F. <i>Het berekenen van de spectraalanalysen.</i>	75 min	
G. <i>Het spoelen van glaswerk bij de spectraal- analyse</i> .....	1 h	

Uit deze gegevens kunnen we den tijd berekenen, die noodig is voor het doen van een zestal „aschanalysen” volgens de beide methoden. We nemen aan, dat de analyst of spectrografist zijn tijd goed besteedt en een werkwijze kiest, waarbij geen wachten noodig is. Bij het verrichten van seriewerk, waarbij men aan den loopenden band kan werken, is een goede werkindeeling zonder wachttijden mogelijk.

We hebben aan tijd noodig voor het verrichten van zes „aschanalysen”:

### Chemische bepalingen.

1. Voorbereiding van de monsters .....		3½ h
2. Chemische analyses 2 × 10½ h .....		21 h
3. Spoelen enz. 2 × 3 h .....		6 h
4. Berekenen 2 × 1 h .....		2 h
	Totaal .....	32½ h

Voor de chemische analyse zijn dus 4 werkdagen van 8 uur noodig. Onze berekening is gelegen tusschen den tijd, die een leerling-analyst voor het onderzoek bij ons op het laboratorium noodig had (5 dagen) en dien, welke op het proefstation te Groningen daarvoor noodig waren (3 dagen).

### Spectraalanalytische bepalingen.

1. Voorbereiding van de monsters .....	3½ h
2. Spectraalanalyse .....	4½ h
3. Spoelen enz. ....	1 h
4. Berekenen .....	1½ h
	Totaal .... 10½ h

Voor het spectraalanalytisch onderzoek is dus 1½ werkdag noodig.

Na de berekening van den werkduur der analyses moeten we nu eenige aannamen maken over het aantal analyses, dat er per jaar verricht moet worden.

Om hiervoor een reële basis te vinden, berekenen we eerst het aantal werkdagen, dat er per jaar inderdaad gewerkt wordt. We moeten hiervoor van het totaal aantal dagen aftrekken 52 Zondagen, 10 erkende feestdagen, 52 halve Zaterdagdagen en 12 vacatiedagen. Per jaar blijven er dan nog 265 dagen over, waarop analyses verricht kunnen worden. Een analyst kan per jaar  $265 \times 6 : 4$ , dat zijn afgerond 400 „aschanalysen“ verrichten. Een spectrografist kan per jaar  $265 \times 6 : 1\frac{1}{3}$ , dat zijn afgerond 1200 analyses uitvoeren. Is de spectrografische inrichting en de fotometer den geheelen dag in gebruik, dan kunnen per jaar 6000 „aschanalysen“ verricht worden.

We willen nu een kostenberekening maken voor de volgende drie gevallen.

#### I. 400 „aschanalysen“ per jaar.

Voor de bepaling langs chemischen weg is een volledige analyst noodig, die de beschikking heeft over twee werkruimten.

Voor de bepaling langs spectrografischen weg is een spectrografist noodig met twee werkruimten. Deze zal echter maar  $\frac{1}{3}$  jaar met het onderzoek bezig zijn. Gedurende  $\frac{2}{3}$  van het jaar kan de spectrografist met ander werk belast worden. Bij de kostenberekening hebben we hiermede rekening te houden.

#### II. 1200 „aschanalysen“ per jaar.

Voor het chemisch uitvoeren van dit aantal analyses per jaar hebben we noodig: twee analysten en een hulp-analyst. Ze zullen over drie werkruimten moeten kunnen beschikken.

Voor het verrichten van deze analyses met behulp van de spectrografische methode is een spectrografist noodig, die ook over drie vertrekken moet kunnen beschikken. Men moet bij het spectraal-analytisch onderzoek voorzichtig met stof zijn. De bewerking van drogen en malen moet in een andere ruimte geschieden, dan die voor het maken van oplossingen. Een scheiding tusschen de spectraalkamer en het chemisch laboratorium is aan te bevelen.

### III. 6000 „aschanalysen” per jaar.

Voor het uitvoeren van deze analyses langs chemischen weg, is een personeel noodig, dat bestaat uit: 8 analysten, 5 hulp-analysten en 2 spoeljongens. Ze zullen 6 vertrekken noodig hebben om de analyses regelmatig te kunnen uitvoeren.

Voor het verrichten van dit aantal analyses per jaar, zijn bij de toepassing van de spectraal-analytische methode noodig: 2 spectrografisten, 2 hulp-analysten en 1 spoeljongen. Voor het onderzoek zullen regelmatig 5 vertrekken in gebruik zijn.

De berekening van het aandeel, dat de directe onkosten op het totaal van den kostprijs heeft, is onafhankelijk van het aantal analyses, dat per jaar wordt uitgevoerd. De afschrijving van de instrumenten, de loonen en het aandeel in de algemeene onkosten is hier natuurlijk wel gevoelig voor. We zullen nu achtereenvolgens voor de verschillende gevallen de kosten berekenen. De definitieve berekening zullen we per „aschanalyse” aangeven.

#### 1. De directe kosten.

Voor 6 „aschanalysen” berekenen we de volgende onkosten:

	Chemische analyse	Spectraal analyse
a. Chemicaliën .....	f 2,76	f 0,05
b. Ged. water .....	„ 0,39	„ 0,15
c. Filtreerpapier .....	„ 0,16	„ 0,02
d. Gas <sup>115</sup> .....	„ 0,84	„ 0,15
e. Water .....	„ 0,02	„ 0,01
f. Acetyleen.....		„ 0,13
g. Gecomp. lucht .....		„ 0,31
h. Fotografische plaat .....		„ 0,20
i. Ontwikkelen, fixeeren, spoelen .....		„ 0,06
k. Electriciteit .....		„ 0,10
Totaal directe kosten .....	f 4,17	f 1,18
Per „aschanalyse” .....	„ 0,70	„ 0,20

#### 2. Afschrijving instrumenten enz.

Voor de afschrijving van de instrumenten hebben we een dankbaar gebruik gemaakt van de ervaringen, die HUDIG<sup>73</sup> op het bedrijfslaboratorium heeft verkregen. We komen voor de te behandelen gevallen tot de volgende afschrijvingen:

*Chemische analyse-methode.*

I. 400 „aschanalysen” per jaar.

Onderwerp	Aantal jaren, waarover afgeschreven wordt	Afschrijving per jaar	Onderhoud per jaar	Totaal
Droogstoof .....	20	f 10,—	f 10,—	f 20,—
Analysemolen .....	10	„ 20,—	„ 10,—	„ 30,—
Gloei-oven .....	5	„ 30,—	„ 15,—	„ 45,—
Waterbad .....	5	„ 35,—	„ 20,—	„ 55,—
Branders en driepooten	10	„ 2,50	„ 2,50	„ 5,—
Kopergaasjes.....	1/6	„ 14,75	—	„ 14,75
Gummislang .....	1	„ 3,—	—	„ 3,—
Balans .....	20	„ 6,—	„ 2,40	„ 8,40
Gewichten.....	5	„ 2,50	„ 1,—	„ 3,50
Glaswerk *) .....	1/2	„212,—	—	„ 212,—
Totaal .....	—	—	—	f 396,65

Per „aschanalyse” f 0,99.

II. 1200 „aschanalysen” per jaar.

Onderwerp	Aantal jaren, waarover afgeschreven wordt	Afschrijving per jaar	Onderhoud per jaar	Totaal
Droogstoof .....	20	f 10,—	f 10,—	f 20,—
Analysemolen .....	10	„ 20,—	„ 10,—	„ 30,—
Gloei-oven .....	5	„ 30,—	„ 15,—	„ 45,—
Waterbaden .....	5	„ 52,50	„ 30,—	„ 82,50
Branders en driepooten	10	„ 5,—	„ 5,—	„ 10,—
Kopergaasjes.....	1/6	„ 44,25	—	„ 44,25
Gummislang .....	1	„ 4,50	—	„ 4,50
Balans .....	20	„ 6,—	„ 2,40	„ 8,40
Gewichten.....	5	„ 2,50	„ 1,—	„ 3,50
Glaswerk .....	1/2	„636,—	—	„ 636,—
Totaal .....	—	—	—	f 884,15

Per „aschanalyse” f 0,74.

\*) Voor de afschrijving van het glaswerk werd de waarde van het minimum glaswerk, dat voor de bepalingen noodig is, berekend. Dit glaswerk moet tweemaal per jaar worden aangeschaft. In werkelijkheid is de inventaris, die in gebruik is, natuurlijk minstens drie à vier maal zoo groot als het minimum.

### III. 6000 „aschanalysen” per jaar.

Onderwerp	Aantal jaren, waarover afgeschreven wordt	Afschrijving per jaar	Onderhoud per jaar	Totaal
Droogstoven .....	20	f 30,—	f 20,—	f 50,—
Analysemolen .....	5	„ 40,—	„ 20,—	„ 60,—
Gloei-ovens .....	5	„ 60,—	„ 30,—	„ 90,—
Waterbaden .....	5	„ 250,—	„ 150,—	„ 400,—
Branders en driepooten	10	„ 25,—	„ 25,—	„ 50,—
Kopergaasjes.....	1/6	„ 221,25	—	„ 221,25
Gummislang .....	1	„ 21,—	—	„ 21,—
Balansen .....	20	„ 18,—	„ 7,20	„ 25,20
Gewichten.....	5	„ 7,50	„ 3,—	„ 10,50
Glaswerk .....	1/2	„ 3180,—	—	„ 3180,—
Totaal .....	—	—	—	f 4107,95

Per „aschanalyse” f 0,68.

### Spectraalanalytische methode.

#### I. 400 „aschanalysen” per jaar.

Onderwerp	Aantal jaren, waarover afgeschreven wordt	Afschrijving per jaar	Onderhoud per jaar	Totaal
Droogstoof .....	20	f 10,—	f 10,—	f 20,—
Analysemolen .....	10	„ 20,—	„ 10,—	„ 30,—
Gloei-oven .....	5	„ 30,—	„ 15,—	„ 45,—
Waterbad .....	5	„ 35,—	„ 25,—	„ 60,—
Balans .....	20	„ 6,—	„ 2,40	„ 8,40
Gewichten.....	10	„ 1,25	„ 0,50	„ 1,75
Glaswerk .....	1/2	„ 95,—	—	„ 95,—
Spectrograaf .....	20	„ 87,80	„ 5,—	„ 92,50
Fotometer enz. ....	20	„ 75,—	„ 10,—	„ 85,—
Spectraalbrander .....	10	„ 35,—	„ 15,—	„ 50,—
Accumulatoren .....	10	„ 5,—	—	„ 5,—
Gelijkrichter .....	10	„ 3,50	„ 1,—	„ 4,50
Totaal .....	—	—	—	f 497,15

Per „aschanalyse” f 1,24.

#### II. 1200 „aschanalysen” per jaar.

In dit geval zijn de afschrijvingen gelijk aan die bij 400 „aschanalysen” met uitzondering van de post glaswerk, die nu f 285,— is, en het onderhoud van den spectraalbrander, dat nu f 25,— bedraagt. In totaal moet dus per jaar worden afgeschreven f 697,15.

Per „aschanalyse” f 0,58.

III. 6000 „aschanalysen” per jaar.

Onderwerp	Aantal jaren, waarover afgeschreven wordt	Afschrijving per jaar	Onderhoud per jaar	Totaal
Droogstoven .....	10	f 20,—	f 20,—	f 40,—
Analysemolen .....	5	„ 40,—	„ 20,—	„ 60,—
Gloeiovens .....	5	„ 60,—	„ 30,—	„ 90,—
Waterbaden .....	5	„ 100,—	„ 75,—	„ 175,—
Balans .....	20	„ 6,—	„ 2,40	„ 8,40
Gewichten.....	5	„ 2,50	„ 1,—	„ 3,50
Glaswerk .....	1/2	„ 1425,—	—	„ 1425,—
Spectrograaf .....	20	„ 87,80	„ 5,—	„ 92,50
Fotometer enz. ....	20	„ 75,—	„ 20,—	„ 95,—
Spectraalbrander .....	10	„ 35,—	„ 60,—	„ 95,—
Accumulatoren .....	10	„ 10,—	—	„ 10,—
Gelijkrichter .....	10	„ 3,50	„ 5,—	„ 8,50
Totaal .....				f 2102,90

Per „aschanalyse” f 0,35.

3. Loonen.

*Chemische analyse-methode.*

I. 400 „aschanalysen” per jaar.

1 Analyst: salaris en verzekering per jaar ..... f 1831,20  
 Per „aschanalyse” f 4,58.

II. 1200 „aschanalysen” per jaar.

2 Analysten: salaris en verzekering per jaar ..... f 3662,40  
 1 Hulp-analyst: „ „ „ „ „ ..... „ 986,—  
 Totaal ..... f 4688,40

Per „aschanalyse” f 3,91.

III. 6000 „aschanalysen” per jaar.

8 Analysten: salaris en verzekering per jaar ..... f 14649,60  
 5 Hulp-analysten: „ „ „ „ „ ..... „ 4930,—  
 2 Spoeljongens: „ „ „ „ „ ..... „ 1004,—  
 Totaal ..... f 20583,60

Per „aschanalyse” f 3,43.

*Spectraalanalytische methode.*

I. 400 „aschanalysen” per jaar.

1 Analyst: salaris en verzekering voor 1/3 jaar: 1/3 x f 1831,20.... f 610,40  
 Per „aschanalyse” f 1,53.

II. 1200 „aschanalysen” per jaar.

1 Analyst: salaris en verzekering per jaar ..... f 1831,20

Per „aschanalyse” f 1,53.

III. 6000 „aschanalysen” per jaar.

2 Analysten: salaris en verzekering per jaar ..... f 3662,40

2 Hulp-analysten: „ „ „ „ ..... „ 1972,—

1 Spoeljongen: „ „ „ „ ..... „ 502,—

Totaal ..... f 6136,40

Per „aschanalyse” f 1,02.

#### 4. Aandeel in de algemeene onkosten.

Begrooten we het aandeel van de algemeene onkosten per vertrek per jaar als volgt:

Huur .....	f 75,—
Verwarming .....	„ 50,—
Verlichting .....	„ 10,—
Schoonmaak .....	„ 37,50
Diversen .....	„ 25,—
Totaal.....	f 197,50

Voor de verschillende gevallen berekenen we dus:

##### *Chemische analyse methode.*

I. 400 „aschanalysen” per jaar.

2 vertrekken à f 197,50 ..... f 395,—

Per „aschanalyse” f 0,99.

II. 1200 „aschanalysen” per jaar.

3 vertrekken à f 197,50 ..... f 592,50

Per „aschanalyse” f 0,49.

III. 6000 „aschanalysen” per jaar.

6 vertrekken à f 197,50 ..... f 1085,—

Per „aschanalyse” f 0,18.

##### *Spectraalanalytische methode.*

I. 400 „aschanalysen” per jaar.

Zelfde aantal vertrekken als bij de chemische methode, maar nu voor  $\frac{1}{3}$  jaar.

Onkosten per aschanalyse dus  $\frac{1}{3} \times f 0,99$  .... f 0,33.

Per „aschanalyse” f 0,33.

II. 1200 „aschanalysen” per jaar.

Zelfde aantal vertrekken als bij de chemische methode.

Per aschanalyse” f 0,49.

III. 6000 „aschanalysen” per jaar.

5 vertrekken à f 197,50 ..... f 987,50

Per „aschanalyse” f 0,16.

Uit deze cijfers kunnen we nu den kostprijs van de analyse samenstellen. We wijzen er nog eens op, dat administratiekosten en dergelijke niet in rekening zijn gebracht.

We zullen ook het deel uitrekenen, dat elk van de door ons onderscheiden onkostenbronnen op de totale kosten van de analyse heeft. We doen dit door telkens de totaalkosten op 100 te stellen. De zoo verkregen cijfers geven het aandeel in procenten weer.

*Berekeningen per „aschanalyse”, dat wil dus zeggen, de onkosten van de bepaling van Na, K, Mg en Ca in duplo.*

De berekeningen gaan over de periode van de aankomst van het natte monster tot het oogenblik, waarop het resultaat vastgesteld is.

I. 400 „aschanalysen” per jaar.

Onderwerp	Chemische methode		Spectraalanalytische methode	
Directe onkosten.....	f 0,70	10 %	f 0,20	6 %
Afschrijving instr. ....	„ 0,99	13 %	„ 1,24	37 %
Loonen .....	„ 4,58	64 %	„ 1,53	47 %
Aandeel algem. onk. ....	„ 0,99	13 %	„ 0,33	10 %
Kostprijs van 1 „aschanalyse”.	f 7,26	100 %	f 3,30	100 %

II. 1200 „aschanalysen” per jaar.

Onderwerp	Chemische methode		Spectraalanalytische methode	
Directe onkosten.....	f 0,70	12 %	f 0,20	7 %
Afschrijving instr. ....	„ 0,74	13 %	„ 0,58	21 %
Loonen .....	„ 3,91	67 %	„ 1,53	54 %
Aandeel algem. onk. ....	„ 0,49	8 %	„ 0,49	18 %
Kostprijs van 1 „aschanalyse”.	f 5,84	100 %	f 2,80	100 %

III. 6000 „aschanalysen” per jaar.

Onderwerp	Chemische methode		Spectraalanalytische methode	
Directe onkosten.....	f 0,70	14 %	f 0,20	12 %
Afschrijving instr. ....	„ 0,68	14 %	„ 0,35	20 %
Loonen .....	„ 3,43	68 %	„ 1,02	59 %
Aandeel algem. onk. ....	„ 0,18	4 %	„ 0,16	9 %
Kostprijs van 1 „aschanalyse”.	f 4,99	100 %	f 1,73	100 %



Voor een goede vergelijking moeten we nu nog de prijs van de spectraalanalytische methode uitdrukken in die der chemische methode. We vinden dan de volgende procentueele cijfers:

I.	400	„aschanalysen”	per jaar	.....	45 %	
II.	1200	„	„	„	.....	48 %
III.	6000	„	„	„	.....	35 %

We mogen dus concludeeren, dat niet alleen de snelheid van de spectraalanalytische methode ongeveer drie maal zoo groot is, maar dat ook de kostprijs per analyse beduidend lager is.

De kostprijs van de analyse is ongeveer de helft van dien der chemische methode. Voor het gunstige geval, dat de instrumenten regelmatig in gebruik zijn en niet gedurende een langere of kortere periode per dag renteloos staan, wordt eenzelfde voordeel in den prijs als in den tijd bereikt. In dit geval is de kostprijs ongeveer  $\frac{1}{3}$  van die der chemische analyse.

Volgens de tarieven voor chemischen arbeid<sup>116</sup> moet men voor het verrichten van de bovengenoemde bepalingen, waarbij een vochtbepaling is inbegrepen, ongeveer f 20,— rekenen. We meenen hieruit te moeten concludeeren, dat we op het gedachte laboratorium wel zeer ideale toestanden hebben. Al hebben we in onze berekening niet de kosten van administratie en directie opgenomen, toch kunnen we niet aannemen, dat dergelijke groote winsten gemaakt worden.

We moeten dan wel besluiten, dat de onkosten aan de analyse verbonden grooter zijn. We hebben den indruk, dat deze onkosten voor een groot gedeelte veroorzaakt worden door den ondoelmatigen bouw van het laboratorium en de ondoelmatige plaatsing der instrumenten. In het begin van dit hoofdstuk wezen we hier reeds op.

## SAMENVATTING EN CONCLUSIES

We zullen eerst de resultaten van onze studie over de beteekenis van de kwantitatieve spectraalanalyse met behulp van de vlamspectra samenvatten om daarna de conclusies te trekken, waartoe deze studie aanleiding heeft gegeven.

**INLEIDING.** Hierin gaven we aan, welke eischen het landbouwscheikundig onderzoek aan haar analytische methode moet stellen. Het is gewenscht, dat de methode snel en goedkoop is. Ze moet kunnen worden uitgevoerd door niet te kostbare werkkrachten. Voor de nauwkeurigheid hebben we in het algemeen den eisch gesteld van relatief 5 %.

**HOOFDSTUK I.** In dit hoofdstuk bespraken we de verschillende werkwijzen, die voor het kwantitatief spectraalanalytisch onderzoek toegepast worden. Eerst werden de typen van verstuivers besproken. De moderne verstuivers zijn alle mechanische verstuivers, die met samengeperste lucht bediend worden.

In het tweede gedeelte van dit hoofdstuk werden de verschillende berekeningsmethoden behandeld, die voor de kwantitatieve bepaling gebruikt worden. De meeste zijn echter alleen geschikt voor de vonk- en boogspectra, die uit vele lijnen bestaan. Voor het gebruik van de vlamspectra is de keuze eener rekenmethode zeer beperkt. Daar kan alleen de methode worden toegepast, die met grafische interpolatie werkt.

De zwarting van de spectraallijn wordt met behulp van een fotometer gemeten. Uit een opgestelde zwartings-concentratie-curve wordt het gehalte in de onbekende stof vastgesteld.

**HOOFDSTUK II.** Dit hoofdstuk is gewijd aan de theorie van het vlamspectrum. Het beste gas, dat voor den brander kan worden toegepast, is het acetyleen, dat met lucht gemengd als een acetyleen-luchtvlam wordt gebruikt. De eigen lijnen van dit vlamspectrum werden aangegeven. Met behulp van de golflengten der lijnen, die voor de meting gebruikt worden, werd de benodigde aanslagspanning berekend. Uit het quotiënt van de gevoeligheid en het aantal deeltjes, die voldoende energie hebben om aan te slaan (berekend uit de aanslagspanning en de energieverdeling volgens MAXWELL), werden eenige interessante gegevens verkregen.

Tot slot werd een overzicht gegeven van de elementen, die in voldoende kleine concentratie met behulp van het vlamspectrum bepaald kunnen worden. Dit zijn: Ag, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Li, Mn, Na, Ni, Pb, Pd, Rb, Ru, Sr en Tl.

**HOOFDSTUK III.** In het derde hoofdstuk is de apparatuur, die voor de spectraalanalyse met behulp van vlamspectra noodig is, beschreven. Deze apparatuur is die van LUNDEGÅRDH. Op enkele kleine punten werden wijzigingen aangebracht, die het gebruik van de toestellen vergemakkelijken. De verstuiwingsinrichting en de fotometer werden uitvoerig besproken, een en ander toegelicht door eenige platen. Verder had in dit hoofdstuk een beschrijving plaats van de opstelling der apparaten. Deze opstelling is zoo gekozen, dat een zoo efficiënt mogelijk gebruik van de instrumenten gemaakt kan worden.

Tot slot werd een beschrijving gegeven van de te volgen methode bij het opnemen en meten van de spectrogrammen.

**HOOFDSTUK IV.** In dit hoofdstuk werd aandacht besteed aan de te volgen methode voor de berekening. De verschillende correctiemethoden werden behandeld, waarbij bleek, dat het gebruik van  $Q$  ( $1000 \times L/A$ ) of van  $Z$  ( $A/L$ ), de beste methode is. ( $L$  is de uitslag van den galvanometer op het optisch zwaartepunt van de spectraallijn,  $A$  is de uitslag van den galvanometer bij het meten van den achtergrond). Door van een serie waarnemingen verschillende teekeningen te maken kon de tekenfout, die door de constructie van de ( $Q,c$ ) of ( $Z,c$ ) curve gemaakt wordt, vastgesteld worden op gemiddeld 5 %.

**HOOFDSTUK V.** Na een overzicht van de foutenrekening volgens de methode der kleinste quadraten gegeven te hebben worden in dit hoofdstuk de fouten van de verschillende onderdeelen der apparatuur gegeven. De fout, die met den fotometer gemaakt wordt, blijkt als middelbare fout  $\frac{1}{2}$  % van  $Q$  te bedragen. De afwijkingen in de fotografische plaat bedragen, als middelbare fout van de enkele waarneming van  $Q$ , 2 %. De spectrograaf werd als foutenloos behandeld, waarbij we aannemen, dat systematische fouten als gevolg van onvoldoend scherpe instelling voor sommige golflengten zoowel in de standaard-oplossing als in de onbekende oplossing even groot zijn. Uitvoerig werd nagegaan, hoe de veranderingen in de kernhoogte van de vlam waren bij veranderingen van den acetyleen- en luchtdruk. Noch de concentratie, noch de samenstelling van de verstoven vloeistof, hadden op de kernhoogte een merkbaren invloed.

De veranderingen in de zwarting van de spectraallijn als gevolg van veranderingen in druk van lucht en gas zijn voor veranderingen van 0,1 at luchtdruk en 0,2 cm waterdruk acetyleen maximaal 5 %. Er treedt hier blijkbaar een foutencompensatie op, daar ook de verstoven hoeveelheid vloeistof verandert.

De verstuiving heeft een fout van 2 % (uitgedrukt als middelbare fout van de verstoven hoeveelheid vloeistof). Voor water is de verstoven hoeveelheid vloeistof evenredig met de viscositeit. De verstuiving is dus zeer temperatuur-gevoelig.

HOOFDSTUK VI. In dit gedeelte is vastgesteld, dat de middelbare fout van de bepaling bij waarneming in duplo in het goede meettraject ongeveer 5 % bedraagt. Deze bepaling is uitgevoerd met behulp van de normaalcurven en de fout, die bij het opnemen van eenige mengsels als middelbare fout van Q werd vastgesteld. De berekening van de middelbare fout van de methode langs fysisch-mathematischen weg geeft dus 5 %.

HOOFDSTUK VII. De in het vorige hoofdstuk aangegeven fout werd nu met behulp van enkelvoudige stoffen gecontroleerd door het spectrografeeren van bekende oplossingen. Het resultaat kwam in het goede meettraject overeen met dat van het vorige hoofdstuk.

Bovendien is uit deze metingen gebleken, dat de absolute fout over een groot traject constant is. Deze absolute fout bedraagt voor de ionen Na, K, Mg, Ca, Mn, Sr, Cu en Fe respectievelijk 0,02 — 0,2 — 0,3 — 0,02 — 0,02 — 0,02 — 0,03 en 0,3 mg per 100 cm<sup>3</sup>.

HOOFDSTUK VIII. De onderzoeken werden nu uitgebreid tot mengsels van zouten. Hierbij werden verschillende storingen onderzocht. Door het optreden van deze storingen is de fout in de bepaling grooter geworden. We moeten in mengsels rekening houden met een fout van 10 % voor de ionen Na, Ca en Mn, terwijl voor Mg en Fe de fout ongeveer 25 % bedraagt. Dit komt niet overeen met de literatuurgegevens, die een fout wisselend tusschen 1 en 4 %, aangeven. Daar de fout ook zonder storingsfouten reeds 5 % bedraagt, zooals we konden vaststellen, meenen we aan de gegevens in de literatuur te moeten twifelen.

HOOFDSTUK IX. De verschillende storingen, die zich in de analyses van het vorige hoofdstuk voordeden, werden hier nader behandeld.

Er werden vier soorten van storingen vastgesteld.

Een storing, die veroorzaakt wordt door het optreden van banden, treedt onder meer op bij de ijzerbepaling, als het mengsel groote hoeveelheden magnesium bevat. In het algemeen zijn de storingen door banden niet ernstig.

Een tweede type van storing is het gevolg van het samenvallen van de te meten lijn met een spectraallijn van de begeleidende stof. Daar de meetlijnen in het algemeen de „laatste” lijnen van het element zijn en er geen twee meetlijnen samenvallen, treedt deze storing ook pas op, indien de verhouding van de elementen in de te onderzoeken stof zeer

sterk ten gunste van de begeleidende stof verschoven is. We namen een lijnenstoring door K, Ca en Fe waar bij de Na-bepaling; bij de K-bepaling door Mn en Fe; bij de Mn-bepaling door K en Fe; terwijl voor de ionen Mg en Ca geen lijnenstoring werd waargenomen.

Het volgende type van storing meenen we in een verandering van de verstuuving te moeten zoeken. Indien aan Ca-, Na- of Mn-zouten andere stoffen worden toegevoegd, wordt een gehalte gevonden, dat 10 à 20 procent te hoog is. Door het toepassen van een standaard-oplossing, die uit meer zouten bestaat, is deze fout belangrijk te reduceeren. Voor K werd deze storing niet waargenomen. Voor Mg en Fe is de eigen fout zoo groot, dat de storingsfout binnen de eigen fout valt.

Bij de aardalkalimetalen treedt een storing bij aanwezigheid van Al op. Deze storing wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de vorming van aluminaat, dat in de vlam niet ontleedt. Hier hebben we met een storing in de evenwichten van de vlam te doen. Een tweede storing in de evenwichten in de vlam heeft plaats door toevoeging van zuren. De gevonden gehalten zijn bij toevoeging van zuur lager, dan de ware concentratie bedraagt. Bij zure oplossingen moet aan de standaard-oplossing evenveel zuur worden toegevoegd, als de onbekende oplossing bevat. Anionen storen noch in enkelvoudige stoffen, noch in mengsels.

**HOOFDSTUK X.** Hierin werd een berekening van den kostprijs der chemische en der spectraalanalytische methode gemaakt. Daar deze afhankelijk is van het aantal analyses, dat per jaar wordt uitgevoerd, deden we dit voor een drietal gevallen. De kosten werden omgerekend op 1 „aschanalyse”. Hiervoor werden de onkosten aan directe kosten, afschrijving van instrumenten, loonen en aandeel in de algemeene laboratoriumkosten berekend van het oogenblik af, dat het plantenmateriaal in het laboratorium komt, tot het moment, dat de analyst de resultaten van een K-, Ca-, Mg- en Na-bepaling in duplo noteert.

De kostprijs bedraagt bij toepassing van het spectraalanalytisch onderzoek  $\frac{1}{3}$  tot  $\frac{1}{2}$  van de kosten van het chemisch onderzoek. De duur der analyse is tot  $\frac{1}{3}$  bekort.

### CONCLUSIES.

In het voorwoord hebben we eenige eischen aan een voor het landbouwscheikundig onderzoek geschikte methode gesteld. We gingen daarbij er van uit, dat de methode universeel moet zijn, dat ze snel en goedkoop moet zijn en dat ze een fout mag hebben van 5 %.

De middelbare fout van de spectraalanalytische methode bedraagt voor de bepaling van de elementen Na, K, Ca en Mn in mengsels 10 %. Voor de elementen Mg en Fe is de fout 25 %. In de meeste gevallen is de methode dus ongeschikt voor de bepaling van Mg en Fe. Alleen in die omstandigheden, waar bij een bepaling met deze fouten-marge kan worden volstaan, is de spectraalanalytische methode voor de be-

paling van Mg en Fe te gebruiken. Dit is in sommige gevallen voor kartering van gronden voldoende.

De nauwkeurigheid van de drie andere elementen, die onderzocht werden, is beter. Toch is een fout van 10 % te hoog om in vele gevallen geschikt te zijn. Voor het onderzoek van kationenbezettingen van gronden zal in de meeste gevallen hiermede echter kunnen worden volstaan, zeker, indien dit in serieonderzoek moet worden uitgevoerd. De spectraalanalytische methode is juist voor serie-onderzoek zeer geschikt. Voor het onderzoek van plantenassen is de nauwkeurigheid iets te klein. Dit neemt niet weg, dat zich ook hier vele gevallen voordoen, waarbij de nauwkeurigheid van de spectraalanalyse voldoende is.

Door het gebrek aan goede micro-methoden voor de bepaling van Na, Ca, Mg, en K is in het geval, waarbij men over slechts weinig materiaal beschikt, de spectraalanalytische methode de aangewezen werkwijze.

Ofschoon we de methode dus niet als universeele methode voor de landbouwscheikundigen kunnen aanbevelen, zullen er diverse gevallen zijn, waarin ze zeer goede diensten kan bewijzen.

De snelheid van de spectraalanalytische methode is ongeveer drie maal zoo groot als die van de chemische werkwijze. Door haar toepassing zal men niet alleen sneller het resultaat van een onderzoek kennen, maar ook het aantal analyses, dat per tijdseenheid door hetzelfde aantal personen kan worden uitgevoerd, is driemaal zoo groot. Dit bespaart veel kosten.

De kostprijs van de spectraalanalyse is in het gunstigste geval  $\frac{1}{3}$  van die van het chemisch onderzoek. Voor het verrichten van massa-onderzoek is dit een factor, dien men niet mag verwaarloozen.

Dan willen we nog wijzen op de unieke documentatie van het materiaal met de spectrogrammen. Dit kan in vele gevallen, waar een meer uitgebreid onderzoek gewenscht wordt, van het grootste belang zijn.

We meenen te mogen besluiten met de opmerking, dat de spectraalanalyse op het landbouwscheikundig laboratorium haar eigen plaats behoort in te nemen. Zij is een goede methode voor het voorkomende micro-onderzoek, zij kan in vele gevallen het macro-onderzoek vervangen en dan met financieel voordeel en besparing van tijd. Ze is echter niet in staat de chemische analyse-methode in alle in het toegepast landbouwscheikundig onderzoek voorkomende gevallen te vervangen.

## SUMMARY AND CONCLUSIONS

We will first summarize the results of our study about the significance of the quantitative spectrum analysis with the aid of the flame spectra and then draw the conclusions to which this study has led.

**INTRODUCTION.** In this introduction we indicated what agricultural chemical research must demand from its analytical method. It is desired that the method be quick and inexpensive. It should be possible to employ labour that is not too costly. For the degree of accuracy for general use we have laid down 5 % as admissible relative error.

**CHAPTER I.** In this chapter we discussed the different methods used in spectrum analytical research. First the types of atomizers were discussed. The modern atomizers are all mechanical atomizers which are operated by compressed air.

In the second part of this chapter the different calculation methods applied to quantitative determination are dealt with. Most of them, however, are only suitable for the spectra of sparks and the arc spectra consisting of many lines. For the use of the flame spectra the choice of the calculation methods is very limited. In this case the method of graphic interpolation is the only one that can be applied. The density of the spectrum line is measured with the aid of a photometer. From a constructed density-concentration-curve the concentration of the unknown substance is determined.

**CHAPTER II.** This chapter deals with the theory of the flame spectrum. The best gas that can be applied in the burner is acetylene, which mixed with air is used as an acetylene-air flame. The lines of this flame spectrum itself were indicated. With the aid of the wave lengths of the lines used the excitation potential required was calculated. From the quotient of the sensibility and the number of particles that have sufficient energy to excite (calculated from the excitation potential and the MAXWELL distribution of energy) some interesting data were obtained.

In conclusion a survey was given of the elements which can be determined in sufficiently small concentration with the aid of the flame spectrum. These are: Ag, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Li, Mn, Na, Ni, Pb, Pd, Rb, Ru, Sr and Tl.

CHAPTER III. In the third chapter the apparatus necessary for the spectrum analysis with the aid of flame spectra is described. This apparatus is that of LUNDEGÅRDH. In some small respects alterations facilitating the use of the apparatus were made. The atomization apparatus was discussed at length and the photometer was dealt with, the matter being elucidated by some pictures. In this chapter, too, a description was given of the arrangement of the apparatus. This arrangement has been chosen in such a way as to enable the instruments to be used in the most efficient way possible.

In conclusion a description was given of the method to be adopted in taking and measuring the spectrograms.

CHAPTER IV. In this chapter attention has been paid to the method to be adopted for the calculation. The different methods of correction were dealt with, in which it appeared that the use of  $Q$  ( $1000 \times L/A$ ) or of  $Z$  ( $A/L$ ) is the best method ( $L$  is the deflection of the galvanometer in the optic centre of gravity of the spectrum line,  $A$  is the deflection of the galvanometer when measuring the background.). By making different drawings of a series of observations the error, introduced by the construction of the ( $Q,c$ ) or ( $Z,c$ ) curve, can be fixed at 5 % on an average.

CHAPTER V. After giving a survey of the calculation of errors according to the method of least squares this chapter deals with the different parts of the apparatus. The error made with the photometer appears to be a mean error of  $\frac{1}{2}$  % of  $Q$ . The deviations in the photographic plate are as mean error of the single observation of  $Q$ , 2 %. The spectrograph was considered to be without errors, assuming that systematic errors as a result of insufficient focussing for some wave lengths are equally large in the standard solution and the unknown solution. The change of the height of the inner cone of the flame with alteration in the acetylene- and air pressure were examined in detail.

Neither the concentration nor the composition of the atomized liquid had a perceptible influence on the height of the inner cone.

The changes in the intensity of the spectrum line as a result of changes in pressure of air and gas are at most 5 % with a change of 0,1 at in the air-pressure or 0,2 cm water in the acetylene-pressure. Evidently a compensation of errors takes place in this case, as the atomized quantity of liquid also changes.

The mean error in the atomised quantity of liquid amounts to 2 %. For water the atomized quantity of fluid is inversely proportional to the viscosity. The atomization is, therefore, very sensitive to changes of temperature.

CHAPTER VI. In this part it has been established that the exper-



rimental error with observations in duplicate amounts to about 5 % in the suitable range. This determination has been carried out with the aid of the normal curves and the error which was determined as mean error of Q when observing some mixtures. The calculation of the mean error of the method along physical-mathematical lines, results therefore in 5 %.

CHAPTER VII. The error stated in the preceding chapter was now checked with the aid of some substances by spectrographing known solutions. The result in the suitable range was in agreement with that of the preceding chapter.

Besides it has been proved clearly from these measurements that the absolute error is constant for a wide range. This absolute error for the ions Na, K, Mg, Ca, Mn, Sr, Cu and Fe respectively amounts to 0.02 — 0.2 — 0.3 — 0.02 — 0.02 — 0.02 — 0.03 — and 0.3 mg per 100 cm<sup>3</sup>.

CHAPTER VIII. The experiments were now extended to mixtures of salts. In this case several disturbances were experienced. By the occurrence of these disturbances the error in the determination has increased. In mixtures of several substances the error may amount to 10 % in the determination of Na-, Ca- and Mn-ions, and to about 25 % in that of Mg- and Fe-ions. This is not in agreement with the data in the literature available, which indicate an error ranging from 1 to 4 %. As the error, even without errors of disturbances, already amounts to 5 %, we venture to doubt the data mentioned in the literature.

CHAPTER IX. The different disturbances, occurring in the analyses of the preceding chapter, are dealt with in detail here. Four classes of disturbances were established:

One disturbance, which is caused by the activity of bands, occurs also with the determination of iron, when the mixture contains large quantities of magnesium. In general the disturbances caused by bands are not of a serious nature.

A second type of disturbance is the result of the coincidence of the line to be measured with a line of the accompanying substance. As the measuring lines are in general the last lines of the element and no two measuring lines coincide, this disturbance, too, only takes place, if the proportion of the elements in the substance to be examined has been displaced very much in favour of the accompanying substance. We observed a disturbance of lines by K, Ca and Fe in the Na-determination; in the K-determination by Mn and Fe; while for the ions Mg and Ca no disturbance of lines was observed.

The following type of disturbance we venture to seek in a change of the atomization. If to Ca-, Na- or Mn-salts other substances are added,

a concentration is found which is 10 to 20 % too high. By the application of a standard solution consisting of several salts this error can be reduced considerably. For K this disturbance was not observed. For Mg and Fe the error in the determination of the element itself is so great that the error of disturbance falls within the error of the element itself.

With the earth alkaline metals a disturbance occurs when Al is present. This disturbance is probably caused by the formation of aluminate, which does not decompose in the flame. This is a case of a disturbance in the equilibrium of the flame. A second disturbance in the equilibrium of the flame takes place by the addition of acids. If acid is added the concentrations found are too low. With acid solutions as much acid must be added to the standard solution as is present in the unknown solution. Anions never appear to disturb, be it in a single substance or in a mixture.

CHAPTER X. In this chapter a calculation of the cost price of the chemical and the spectrum analytical method was made. As this is dependent on the number of analyses carried out per annum, we did it for three cases. The cost was apportioned to 1 ash analysis. For this purpose the expense on direct costs, writing-off of instruments, wages, and a share in the general laboratory expense were calculated from the moment that the stock of plants enters the laboratory to the moment at which the analyst notes down the results of a K, Ca, Mg and Na determination in duplicate. When applying the spectrum analytical research the cost price amounts to between one third and one half of the cost of the chemical analysis. The duration of the analysis has been reduced to one third.

### CONCLUSIONS.

In the introduction we have laid down some requirements for a method suitable for the agricultural chemical analysis. We assumed that the method is to be universal, that it is to be quick and inexpensive and that it may have an error of 5 %.

The mean error of the spectrum analytical method for the determination of the elements Na, Ca and Mn in mixtures amounts to 10 %. For the elements Mg and Fe the error is 25 %. In most cases, therefore, the method is unsuitable for the determination of Mg and Fe. Only in those circumstances in which a determination with this margin of errors would suffice, the spectrum analytical method can be used for the determination of Mg and Fe. In some cases of the mapping of soils this is sufficient.

The degree of accuracy for the other three elements that were examined, is better. All the same, an error of 10 % is too high to be suitable in many cases. For the examination of the exchangeable cations in soils

this will suffice in most cases, especially if this is to be carried out in serial examination. The spectrum analytical method is the very one in cases of serial examination. For the examination of the ashes of plants the accuracy is somewhat too small. This does not mean that here, too, there are not many cases in which the accuracy of spectrum analysis suffices.

Owing to a lack of good micro-methods for the determination of Na, Ca, Mg and K, the spectrum analytical method is the working-method par excellence in cases in which we have only little material at our disposal.

Although, therefore, we cannot recommend the method as universal for agricultural chemists, there will be several cases in which it can render excellent service.

The quickness of the spectrum analytical method is about three times as great as that of the chemical method. By its application we shall not only know the result of an analysis much quicker, but also the number of analyses that can be carried out by the same staff per unit time is three times as great. This saves much expense.

The cost price of the spectrum analysis is in the most favourable case one third of that of the chemical analysis. In carrying out mass analyses this is a factor we may not neglect.

Further we wish to point to the unique documentation of the analysis by means of the spectrograms. This may be of the greatest importance in many cases in which a more extensive analysis is required.

We venture to conclude with the remark that the spectrum analysis ought to come into its own at the agricultural chemical laboratory. It is a good method for possible micro-examination; it can in many cases replace macro-examination, with financial profit and time-saving into the bargain. It is, however, not capable of replacing the chemical analytical method in all cases occurring in applied agricultural chemical research.

## BIBLIOGRAFIE

1. BRENNER, C., *Helv. Chim. Acta* 3, 90 (1920).
2. KARSTEN, P., Bijdrage tot de colorimetrie in het algemeen en de titrimetrische colorimetrie in het bijzonder, diss. Groningen (1934).
3. STEENKAMP, J. G., *J. S. African Chem. Inst.* 13, 64 (1930).
4. MAREL, H. W. v. D., *Landbouwkund. Tijdschr.* 46, 582 (1934).
5. KOLTHOFF, I. M., *Chem. Weekblad* 24, 447 (1927).
6. MORGAN, M. F., 58th Report of the Connecticut Agricultural Experimental Station, 457, New Haven (1934).
7. ALTEN, F., *Z. Pflanzenernähr. Düngung Bodenk.* A 32, 171, 252 (1933).
8. ALTEN, F., *Angew. Chem.* 46, 697 (1933).
9. WEEKS, M. E., *The discovery of elements*, 180, Easton, Pa. (1935).
10. BUNSEN, R. W., en KIRCHHOFF, G. R., *Pogg. Ann.* 110, 161 (1860); *Ann.* 118, 349 (1861).
11. OSTWALD, W., *Männer der Wissenschaft*. R. W. BUNSEN, Leipzig (1905).
12. LUNDEGÅRDH, H., *Die quantitative Spektralanalyse der Elemente II*, Jena (1934).
13. ROGERS, D. P., *Chem. & Met. Eng.* 25, 161 (1921).
14. SNESSAREW, A. P., *J. prakt. Chem.* 141, 327 (1934).
15. HARTLEY, W. N., en RAMAGE, H., *J. Chem. Soc.* 79, 61 (1901).
16. FOX, H. MUNRO, en RAMAGE, H., *Nature* 126, 682 (1930).
17. MITSCHERLICH, E., *Pogg. Ann.* 116, 429 (1862).
18. POSEJPAHL, E., *Beibl. Ann. Physik* 38, 1028 (1914).
19. EDER, J. M., en VALENTA, E., *Wiener Denkschr.* 60 (1893).
20. RUSSANOW, A. K., *Z. anorg. allgem. Chem.* 214, 77 (1930).
21. BECKMANN, E., *Z. physik. Chem.* 34, 593 (1900).
22. BECKMANN, E., *Z. angew. Chem.* 20, 561 (1907).
23. THÖRNER, W., *Ibid.* 21, 673 (1908).
24. TÖRÖK, T., *Z. anal. Chem.* 116, 29 (1939).
25. HEMSALECH, G. A., en WATTEVILLE, CH. DE, *Compt. rend.* 144, 1338 (1907).
26. HIRSCHL, W., *Chem. Ztg.* 53, 218 (1929).
27. RIESENFELD, E. H., *Ibid.* 37, 1372 (1913).
28. KLEMPERER, R. L., *Über quantitative Spektralanalyse*, diss. (1910).
29. BECKMANN, E., *Z. physik. Chem.* 35, 443, 652 (1900); 57, 41 (1907).
30. GOUY, A., *Ann. chim. phys.* 18, 5 (1879).
31. EBERT, F., *Wied. Ann.* 32, 327 (1887).
32. ARRHENIUS, S., *Ibid.* 42, 18 (1891).
33. PRINGSHEIM, E., *Ibid.* 45, 426 (1892).
34. WATTEVILLE, CH. DE, *Compt. rend.* 144, 269 (1906).
35. LOCKYER, I. N., *Studien für Spektralanalyse*, Leipzig (1879).
36. EMDE, H., *Chem. Ztg.* 52, 1003 (1928).
37. RUPP, E., *Z. anorg. Chem.* 38, 107 (1904).
38. ZAHN, H., *Photometrie gefärbter Flammen*, diss. München (1901).
39. LUNDEGÅRDH, H., *Die quantitative Spektralanalyse der Elemente I*, Jena (1928); *II*, Jena (1934).
40. LOHSE, H. W., *Can. J. Research* 12, 519 (1935).
41. RUSSANOW, A. K., *Z. anal. Chem.* 98, 335 (1934).

42. MILBAUER, J., Chem. Ztg. 55, 323 (1931).
43. WAIBEL, F., Z. techn. Physik 15, 454 (1934).
44. HEYES, J., Angew. Chem. 47, 871 (1937).
45. HEYES, J., RICHTER, C., en JANSEN, W. H., Z. physik. Chem. 168, 257, 267 (1932); 171, 268 (1934); 174, 291 (1935); Z. physiol. Chem. 211, 75 (1932).
46. KERTSCHER, F., Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 9/10, 758 (1938).
47. LEHMANN, W., Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 9/10, 766 (1938).
48. GIESECKE, F., en RATHJE, W., Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 9/10, 776 (1938).
49. HARTLEY, W. N., Phil. Trans. (2) 175, 327 (1884).
50. HAGENBACH, A., en KONEN, H., Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente, Jena (1905).
51. POLLOK, J. H., Proc. Roy. Soc. Dublin (N.S.) 11, 16 (1907).
52. GRAMONT, A. DE, Compt. rend. 171, 1106 (1920).
53. EDER, J. M., en VALENTA, E., Atlas typischer Spektren, Wien (1924).
54. KAYSER, H., Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente, Berlin (1926).
55. BARDET, I., Atlas des spectres d'arc, Paris (1926).
57. SMITH, A. M., Visual lines for spectromanualysis, London (1928).
58. LÖWE, F., Atlas der letzten linien, Dresden und Leipzig (1928).
59. TWYMAN, F., Wavelength tables for spectrum analysis, London (1931).
60. TONGEREN, W. VAN, Chem. Weekblad 33, 153 (1936).
61. LEME, A. B. P., Compt. rend. 166, 465 (1918).
62. SCHEIBE, G., Spektroskopische und radiometrische Analyse (Physikalische Methoden der analytischen Chemie I), Leipzig (1933).
63. LOCKYER, I. N., Phil. Trans. 163, 21, 507 (1873).
64. OCCHIALINI, A., Atti acad. Lincei. (6) 15, 559 (1932); (6) 8, 389 (1928); ref. Z. anal. Chem. 99, 46 (1934).
65. SCHOORL, N., Chem. Weekblad 27, 52 (1930).
66. KLEMPERER, R. L., Z. Anal. Chem. 53, 278 (1914).
67. BECKMANN, E., Z. physik. Chem. 57, 41 (1907).
68. RUSSANOW, A. K., Z. anal. Chem. 106, 419 (1936).
69. GOY, S., Angew. Chem. 50, 301 (1937).
70. SCHMITT, L., en BREITWIESER, W., Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 9/10, 750 (1938).
71. GRAMONT, A. DE, Bull. soc. chim. IV 33, 1693 (1923).
72. MITCHELL, R. L. J., Soc. Chem. Ind. 40, 267 (1936).
73. Persoonlijke mededeeling.
74. HEYES, J., Z. physik. Chem. I 174, 291 (1935).
75. Correspondentie met de firma ZEISS, Jena.
76. SCHEIBE, G., Angew. Chem. 41, 1218 (1928); 42, 1017 (1929).
77. SCHLEICHER, A., Z. anal. Chem. 86, 192, 271 (1931).
78. LEWIS, S. JUDD, Chemistry & Industry 51, 271 (1932).
79. GERLACH, W., en SCHWEITZER, E., Die chemische Emissionsspektalanalyse, Leipzig (1930).
80. SCHEIBE, G., en SCHNETTLER, O., Naturwissenschaften 18, 753 (1930); 19, 134 (1931).
81. SCHEIBE, G., LINSTRÖM, C. F., en SCHNETTLER, O., Angew. Chem. 44, 145 (1931).
82. TWYMAN, F., Trans. Optical Soc. (London) 33, 176 (1932).
83. EDER, J. M., Ausführliches Handbuch der Fotografie III; die Sensitometrie, fotografische Photometrie und Spektrografie, Halle (1930).
84. SCHEIBE, G., Spektroskopische und radiometrische Analyse (Physikalische Methoden der analytischen Chemie I), Leipzig (1933). WEIGERT F., Optische Methoden der Chemie, Leipzig (1927).
85. LUNDEGÅRDH, H., Lantbruks-Högskol. Ann. 3, 49 (1936).

86. WAIBEL, F., *Wiss. Veröffent. Siemens-Werken* 14, 32 (1935).
87. LUNDEGÅRDH, H., *Die quantitative Spektralanalyse der Elemente I*, Jena (1928).
88. Ribaud, G., *Chaleur et ind.* 18, 235, 295 (1937).
89. HENNING, F., en TINGWALDT, C., *Z. Physik* 48, 805 (1928).
90. PRINGSHEIM, E., *Wied. Ann.* 45, 441 (1892).
91. MEUNIER, J., *Compt. rend.* IV 25, 49 (1919).
92. ANDRADE, E. N. DA C., *The structure of the atom*, London (1934).
93. SOMMERFELD, A., *Atomic structure and spectral lines*, London (1934).
94. WOHLER, L., en FLICK, K., *Ber.* 67B, 1679 (1934); *ref. C. A.* 29, 65 (1935).
95. In hoofdzaak samengesteld uit het *Chemisch Jaarboekje II* (1938).
96. *International critical tables VII*, 294, New York (1929).
97. *Ibid.* III, 214 (1929).
98. Samengesteld uit gegevens van:  
LUNDEGÅRDH, H., *Die quantitative Spektralanalyse der Elemente II*, Jena (1934).  
RUSSELL, H. N., *Astrophys. J.* 70, 11 (1929).  
*International critical tables VI*, New York (1929).  
GROTIAN, W., *Die graphische Darstellung der Spektren*, Berlin (1928).  
BACHER, R. F., en GOUDSMIT, S., *Atomic energy states*, New York and London (1932).
99. RUSSELL, H. N., *Astrophys. J.* 70, 11 (1929).
100. WILSON, H. A., *Trans. Roy. Soc. (London) A* 216, 63 (1916).
101. DEINUM, H. W., *Quantitative spectraalanalyse met behulp van vonkspectra*, diss. Amsterdam (1938).
102. HEYES, J., *Z. physik. Chem.* I 168, 257 (1932).
103. LUNDEGÅRDH, H., *Die quantitative Spektralanalyse der Elemente II*, 33, Jena (1934).
104. LUNDEGÅRDH, H., *Ibid.*, 48.
105. LUNDEGÅRDH, H., *Ibid.*, 51.
106. KAISER, H., *Z. techn. Physik* 17, 227 (1936).
107. ISING, G., *Phil. Mag.* (7) 1, 827 (1926).
108. BRUINSMA, J. R., *Mededeelingen van het Instituut voor Suikerbietenteelt* 8, 63 (1938).
109. *Methoden van onderzoek aan het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht*, Maastricht (1932).
110. HUDIG, J., *Landbouwk. Tijdschr.* 50, 692 (1938).
111. JANSEN, W. H., en HEYES, J., *Z. Physiol. Chem.* 211, 75 (1932).  
WAIBEL, F., *Z. techn. Physik* 15, 454 (1934).  
LUNDEGÅRDH, H., *Die quantitative Spektralanalyse der Elemente I*, Jena (1928); *II*, Jena (1934).  
MITCHELL, R. L., *Soc. Chem. Ind.* 40, 267 (1936).  
NORINDER, E., *Biochem. Z.* 299, 168 (1938).
112. *International critical tables V*, 276, New York (1929).
113. MITCHELL, R. L., en ROBERTSON, J. M., *J. Soc. Chem. Ind.* 55, 269 (1936).
114. HUDIG, J., *Chem. Weekblad* 25, 501 (1928).
115. Voor de berekening van het gasverbruik werd behalve van eigen metingen gebruik gemaakt van:  
HUDIG, J., *Chem. Weekblad* 31, 321 (1934).  
VOOGD, J. G. DE, *Chem. Weekblad* 34, 187 (1937).
116. *Tarief voor de chemische arbeid*, *Ned. Chem. Ver.*, A'dam (1934).

## I N H O U D

	Bladz.
Inleiding . . . . .	1
HOOFDSTUK I. De methoden der quantitative spectraal-analyse . . . . .	5
HOOFDSTUK II. Het vlamspectrum . . . . .	23
HOOFDSTUK III. De apparatuur, de hulpmiddelen en de werkmethode . . . . .	40
HOOFDSTUK IV. De berekeningsmethode en hare nauwkeurigheid . . . . .	69
HOOFDSTUK V. De nauwkeurigheid van de instrumenten	79
HOOFDSTUK VI. De toevallige fout van de quantitative analyse met vlamspectra . . . . .	99
HOOFDSTUK VII. De bepalingen in oplossingen, die één kation bevatten . . . . .	104
HOOFDSTUK VIII. De bepalingen in samengestelde stoffen	109
HOOFDSTUK IX. De storingen . . . . .	127
HOOFDSTUK X. Een vergelijking tusschen den kostprijs van de chemische en de spectraal-analytische methode . . . . .	135
Samenvatting en conclusies . . . . .	146
Summary and conclusions . . . . .	151
Bibliografie . . . . .	156

THE HISTORY OF THE  
CITY OF BOSTON  
FROM THE FIRST SETTLEMENT  
TO THE PRESENT TIME  
BY  
NATHANIEL BENTLEY  
VOLUME I  
CONTAINING THE HISTORY FROM  
1630 TO 1713  
PUBLISHED BY  
J. B. BENTLEY  
1856



## STELLINGEN

### I.

In vele gevallen kan, zoowel bij de kwalitatieve als bij de kwantitatieve analyse, met voordeel van organische permutieten gebruik gemaakt worden.

SAMUELSON, *Z. anal. Chem.* 116, 328 (1939).

### II.

Titraties van verdunde oplossingen van zwakke zuren of zwakke basen kunnen het best worden uitgevoerd in een fotoëlectrischen colorimeter.

RINGBOM en SUNDMAN, *Z. anal. Chem.* 116, 104 (1939).

### III.

De methode van FREAR voor de bepaling van chloor in organische stof geeft te lage resultaten.

SJOLLEMA en DEINSKE, *Biochem. Z.* 245, 76 (1932).

### IV.

De methode CARIUS voor de bepaling van Cl, Br, J, S en P in organisch materiaal, geeft in sommige gevallen foutieve resultaten.

### V.

De door EDELMAN en FAVEJEE geponeerde structuur van montmorilloniet, verklaart de eigenschappen van dit kleimineraal beter dan de andere voorgestelde structuren.

EDELMAN en FAVEJEE, *Z. Krist.* (1940) (ter perse).

### VI.

De experimenten van BÄR zijn te onvolledig om de toepassing van de formule van LANGE-VERWEY op grond te rechtvaardigen.

BÄR, Proefschrift, Wageningen (1936).



## VII.

De plantengroei wordt — afgezien van extreme gevallen — meer beïnvloed door de verhouding der voedingsionen dan door hun absolute hoeveelheden.

## VIII.

Resultaten op het gebied van plantenvoeding, die met waterculturen verkregen zijn, kunnen niet rechtstreeks op de voedselopname uit den grond worden toegepast.

JENNY en OVERSTREET, *Soil Sci.* 47, 257 (1939).

## IX.

De eerste bodemkundige maatregel, die de landbouwer moet toepassen, is de structuurverzorging van den grond.

## X.

Bij de in den landbouw gebruikelijke enting met *B. radicola* is het gewenscht van phage-resistente stammen gebruik te maken.

DEMOLON en DUNEZ, *Trans. IIIrd Comm. Intern. Soc. Soil Sci.* Vol. A, 39 (1939).

## XI.

Bij bemesting van geneeskrachtige gewassen moet meer aandacht aan de gesteldheid van den grond geschonken worden, dan tot nu toe het geval is.

## XII.

De invoering van een luchtbeschermingsdienstplicht ware gewenscht.







Rijksasyls voor Psychopathen  
te Avereest.

