

**VERGELIJKING VAN TWEE OPLOSBAAR FOSFAATANALYSES  
IN GROND**

door

**J. Nieuwenhuize en J.M. van Liere**



Delta Instituut voor Hydrobiologisch Onderzoek  
Vierstraat 28 4401 EA Yerseke

Rapporten en Verslagen nr. 1979-7

Rechten voorbehouden. Van "Rapporten en Verslagen" is herdruk of  
aanhaling slechts toegestaan met uitdrukkelijke toestemming van  
de auteur.

INHOUD	pag.
I. Inleiding	1
II. Materiaal en methoden	1
II.1. Gloeimethode	1
II.2. Natte destructiemethode	1
III. Resultaten	1
III.1. Gloeimethode	1
III.2. Fosfaat oplosbaar in $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HClO}_4$	2
III.3. Recoveryproeven	2
III.4. Intercalibratieproeven	2
IV. Samenvatting	2
V. Literatuur	3
Tabellen	4
Figuren	9
Bijlagen	10

## I. Inleiding

Bij de bepaling van totaal fosfaat in sedimenten kan fosfaat op twee manieren in oplossing gebracht worden. De eerste methode berust op het gloeien van sediment in een gloeioven bij  $550^{\circ}\text{C}$ , gevolgd door extractie met zoutzuur en een colorimetrische bepaling. Bij de tweede methode wordt het sediment gedestruëerd met salpeterzuur, zwavelzuur en perchloorzuur (Allen, 1974; Hesse, 1971; Hofstee en Fien, 1971). Beide methoden zijn getoetst op hun bruikbaarheid.

## II. Materiaal en methoden (cf. Bijlage I en II)

### II.1. Gloeimethode

1000 mg sediment wordt gedurende 1 uur verast bij  $550^{\circ}\text{C}$ , het residu wordt opgenomen in 1 N HCl en 15 minuten gekookt, aangevuld tot 50 ml en gefiltreerd, 10 ml van het filtraat wordt gekleurd volgens de vanadaatmethode en gemeten bij 430 nm (Hofstee en Fien, 1971).

### II.2. Natte destructiemethode

In een destructiebuis wordt 1000 mg sediment gedestruëerd met salpeterzuur en zwavelzuur (1 : 1) en vervolgens met perchloorzuur 70%. Vanwege het explosiegevaar van perchloorzuur met organische stof wordt perchloorzuur pas toegevoegd als de destructie met salpeterzuur en zwavelzuur voltooid is.

Het destruaat wordt opgekookt met gedemineraliseerd  $\text{H}_2\text{O}$ ; na filtratie wordt in een deel hiervan fosfaat bepaald volgens de vanadaatmethode.

## III. Resultaten

### III.1. Gloeimethode

Allereerst werden enkele grondmonsters bepaald volgens de gloeimethode. De resultaten van deze metingen staan vermeld in Tabel I terwijl in Tabel II enige gegevens zijn samengevat van verschillende grondmonsters.

### III.2. Fosfaat oplosbaar in $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HClO}_4$

De resultaten van deze experimenten zijn vermeld in Tabel III. Uit de experimenten blijkt dat de resultaten verkregen volgens de natte destructie 5,2% hoger zijn dan die volgens de gloeimethode. Andersen (1975) vond 5,6% hogere resultaten met de natte destructiemethode.

### III.3. Recoverproeven

De betrouwbaarheid van de natte destructiemethode is ook getoetst aan grondmonsters waaraan voorafgaande aan de destructie bekende hoeveelheden fosfaat waren toegevoegd (Tabel IV). Uit de resultaten blijkt dat gemiddeld 99% van het toegevoegde fosfaat werd teruggevonden.

### III.4. Intercalibratieproeven

Vergeleken zijn 8 monsters, die tevens geanalyseerd werden door de RYP (Rijksdienst voor de IJsselmeerpolders). Hiervan werden 7 monsters alleen gedgestrueerd met salpeterzuur en zwavelzuur, terwijl labnummer Q4306 tevens nagedestruerd werd met perchloorzuur. Uit deze experimenten blijkt dat de resultaten zeer significant zijn ( $p < 0,001$ ), hoewel over het algemeen de resultaten lager zijn als de destructie met perchloorzuur wordt nagelaten. Als de destructie met perchloorzuur wel werd toegepast gaven de resultaten van de RYP en ons instituut overeenkomstige getallen (labnummer Q4306, RYP 144 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ , DIHO 143 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Zie Tabel V en Fig.1.

## IV. Samenvatting

Fosfaat in grond werd bepaald volgens de gloeimethode en volgens de natte destructiemethode, waarbij volgens de natte destructiemethode gemiddeld 5,2% hogere resultaten werden gevonden. Intercalibratieproeven tussen de RYP en het DIHO blijken significant vergelijkbare resultaten te geven. Wel is vastgesteld dat de destructie zonder perchloorzuur niet volledig is (97%). In de recoveryproeven werd 99% van het toegevoegde fosfaat teruggevonden bij volledige destructie. Over het algemeen kan fosfaat in grond snel en reproduceerbaar volgens de natte destructiemethode bepaald worden.

## Abstract

Two methods for the determination of total phosphorus in soil are discussed. We compared the ignition method with the wet-digestion method and found 5,2% higher results with the wet digestion method. Recovery experiments proved that 99% from added  $\text{PO}_4$  was found to be analysed. Without perchloric acid the wet digestion method seems to give incomplete destruction (97%).

## Verantwoording

Dr. E.K. Duursma corrigeerde de tekst, terwijl Dr. A.G. Vlasblom statistische adviezen gaf.

## V. Literatuur

- Allen, S.E., 1974. (Ed.) Chemical analysis of ecological materials. Blackwell Scientific Publications. Oxford p. 41.
- Andersen, J.M., 1975. An ignition method for the determination of total phosphorus in lake sediments. *Water Research* 10: 329-331.
- Hesse, P.R., 1971. A Textbook of Soil Chemical Analysis. John Murray Ltd, London p. 375-378.
- Hofstee, J. & H.J. Fien, 1971. Analysemethoden voor grond, gewas, water en bodemvocht. RYP, Kampen.

### Legenda Tabellen

Tabel I : mg  $P_2O_5$  per 100 gram stoofdroge grond geanalyseerd volgens de gloeimethode.

Tabel II : Enige gegevens van verschillende grondmonsters (geanalyseerd volgens de methoden van het Bod. Lab., DIHO).

Tabel III : mg  $P_2O_5$  per 100 gram stoofdroge grond oplosbaar in  $HNO_3$  -  $H_2SO_4$  -  $HClO_4$ .

Tabel IV : "Recovery"proeven, waarbij bekende hoeveelheden fosfaat vóór de destructie werden toegevoegd aan de grondmonsters.

Tabel V : Intercalibratietoets. Sedimenten geanalyseerd door de RIJP en door het DIHO, via de netto destructiemethode.

Tabel I. mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> per 100 gram stoofdroge grond geanalyseerd volgens de gloeimethode

labnummer	17785	17821	17857	17893
	225	135	84	39
	252	132	83	40
	261	138	84	41
	256	132	83	42
	250	132	85	43
	262	135		
$\bar{x}$	256	134	84	41
$S_x$	4.774	2.449	0.894	1.481
$S_{\bar{x}}$	1.949	0.999	0.400	0.707
variaticoo.	1.86	1.83	1.06	3.85

$$S_x = \frac{(x - \bar{x})^2}{n - 1}$$

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{n}$$

$$\frac{S_x \times 100\%}{\bar{x}} = \text{variaticoefficiënt}$$



Tabel II. Enige gegevens van verschillende grondmonsters (geanalyseerd volgens de methoden van het Bod. Lab., DIHO)

labnummer	%vocht	C-cijfer (chloride)	%CaCO <sub>3</sub>	%POC	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (P-Al)	% N	pH-KCl
17785	70.9	17.2	2.11	14.84	44.4	0.94	6.50
17821	65.8	13.1	5.33	2.33	34.0	0.15	7.37
17857	23.8	1.80	3.80	3.07	16.3	0.16	7.07
17893	0.82	0.00	4.83	0.30	7.8	0.02	7.96

Tabel III. mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> per 100 gram stoofdroge grond oplosbaar in HNO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - HClO<sub>4</sub>.

labnummer	17785	17821	17857	17893
	285	141	88	43
	281	138	89	44
	279	141	87	43
	284	139	88	40
		135	88	45
		136	87	43
		143	89	
$\bar{x}$	282	139	88	43
S <sub>x</sub>	2.754	2.673	0.816	1.871
S <sub>x</sub> <sup>-</sup>	1.377	1.010	0.309	0.837
var. coëff.	0.98	1.92	0.93	4.35

Tabel IV. "Recovery"proeven, waarbij bekende hoeveelheden fosfaat vóór de destructie werden toegevoegd aan de grondmonsters.

Labnr.	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> bepaald	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> toegevoegd	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> teruggevonden	% "recovery"
17785	2.81	0.40	3.26	101
		0.80	3.46	101
		1.20	3.98	99
		2.00	4.68	98
17821	1.33	0.40	1.73	100
		0.80	2.12	99
		1.20	2.63	104
		2.00	3.31	99
17857	0.93	0.40	1.37	103
		0.80	1.58	91
		1.20	2.05	96
		2.00	2.82	96
17893	0.42	0.40	0.82	100
		0.80	1.30	106
		1.20	1.57	97
		2.00	2.33	96
Q 4306	1.42	0.80	2.22	100
		1.20	2.64	101
		2.00	3.32	97

Tabel V. Intercalibratietoets. Sedimenten geanalyseerd door de RIJP en door het DIHO, via de natte destructiemethode.

labnr.	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (RIJP)	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (DIHO)	RIJP/DIHO %	
101956	138	140	98.5	
101957	139	146	95.2	
101962	20	23	87.0	
101965	138	153	90.2	
101967	78	81	96.3	gem: 97%
101970	74	80	92.5	
104591	11	9	122.2	
Q 4306	144	143	100.7	

De RIJP heeft de monsters gedestruueerd met salpeterzuur en zwavelzuur, labnr. Q4306 tevens met perchloorzuur. Het DIHO heeft de monsters bepaald met salpeterzuur, zwavelzuur en perchloorzuur.

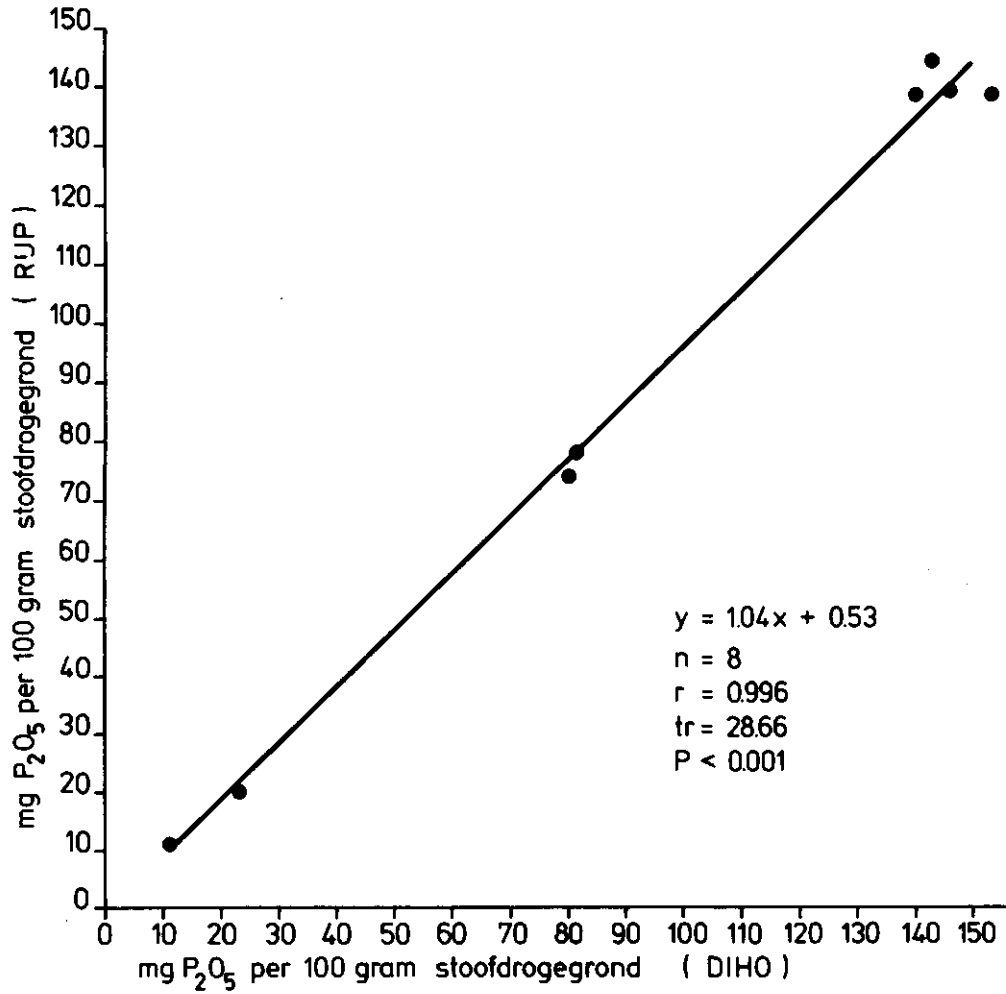


Fig. 1 : Regressielijn en regressiecorrelatie van sedimentmonsters waarin P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> werd bepaald via de natte destructiemethode door de RIJP en door het DIHO.

### Bijlage I. Bepaling van oplosbaar fosfaat via de verbrandingsmethode

- Principe** : Stoofdroge grond wordt in een moffeloven verast, daarna opgenomen in zoutzuur en opgekookt.  
Na filtratie wordt een deel hiervan gekleurd volgens de vanadaat methode en gemeten bij 430 nm t.o.v. een blanco.
- Apparatuur** : Moffeloven  
Colorimeter, voorzien van interferentiefilter van 430 nm
- Reagentia** : 1. Zoutzuur 1 N  
Verdun een titrisolampul met ged. H<sub>2</sub>O en vul aan tot 1000 ml.  
2. Fosfaat kleurreagens  
Zie Bijlage II.
- Uitvoering** : Weeg af 1000 mg stoofdroge grond en veras gedurende 1 uur bij 550<sup>0</sup>C in een moffeloven. Breng het residu over in een destructiebuis en kook gedurende 15 minuten met HCL 1 N. Vul daarna aan met ged. H<sub>2</sub>O tot 50 ml en filtreer.  
Pipetteer 10 ml van het filtraat, voeg toe 10 ml kleurreagens (2) en vul aan tot 50 ml, 30 minuten laten staan, daarna de kleurintensiteit meten bij 430 nm t.o.v. een blankobepaling.
- Berekening** :  $E \times F \times \frac{100}{1} \times \frac{50}{10} = \text{mg } P_2O_5 \text{ per } 100 \text{ gram stoofdroge grond}$   
  
E = aflezing van het monster (extinctie)  
F = factor, volgens ijklijn berekend
- Literatuur** : Andersen, J.M. (1975).

Bijlage II. Bepaling van oplosbaar fosfaat in grond en sterke zuren.

Principe : Stoofdrome grond wordt gedestruueerd met salpeterzuur, zwavelzuur en perchloorzuur. Na filtratie wordt hiervan een deel gekleurd volgens de vanadaatmethode en gemeten bij 430 nm t.o.v. een blanko.

Apparatuur : Destructieblok en destructiebuisen  
Colorimeter, interferentiefilter van 430 nm

Reagentia : 1. Destructievloeistof  
Voeg toe aan 500 ml gec.  $\text{HNO}_3$  voorzichtig 500 ml gec.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
2. Perchloorzuur 70%  
3. Natriumhydroxide 33%  
Weeg af 660 gram NaOH, los op in en vul aan met ged.  $\text{H}_2\text{O}$  tot 2000 ml. Voorzichtigheid is geboden; bij voorkeur in zuurkast werken.  
4. Fosfaat kleurreagens  
4.1. 900 ml gec. salpeterzuur aanvullen met ged.  $\text{H}_2\text{O}$  tot 1667 ml.  
4.2. 4,17 gram ammoniumvanadaat oplossen in ged.  $\text{H}_2\text{O}$  verwarmen. Voeg toe na afkoelen 33 ml gec. salpeterzuur en vul aan met ged.  $\text{H}_2\text{O}$  tot 1667 ml.  
4.3. 83 gram ammoniummolybdaat oplossen in en aanvullen met ged.  $\text{H}_2\text{O}$  tot 1667 ml.  
4.2. toevoegen aan 4.1.; daarna vervolgens 4.3. toevoegen aan dit mengsel.

Uitvoering : Weeg af in destructiebuis 1000 mg stoofdrome grond, voeg toe 1 kooksteentje en 10 ml destructievloeistof (1). Destruueer bij een temperatuur van  $270^\circ\text{C}$  tot witte nevels ontwijken; de monsters af laten koelen en vervolgens toevoegen 0,5 ml salpeterzuur. De temperatuur van het

destructieblok opvoeren tot 400<sup>o</sup>C. Salpeterzuur toevoegen tot het destruaat lichtgroen van kleur is (4 tot 5 keer 0,5 ml).

Destructie voltooien met nogmaals 0,5 ml perchloorzuur toe te voegen (t = 400<sup>o</sup>C). Herhalen tot het destruaat melkachtig wit is (ca. 2 keer 0,5 ml).

Destructieblok instellen op 200<sup>o</sup>C; aan de monsters toevoegen 15 ml ged. H<sub>2</sub>O en even opkoken. Af laten koelen en de monsters aanvullen met ged. H<sub>2</sub>O tot 50 ml. Meng en filtreren; 10 ml van het filtraat afpipetteren; toevoegen 4,5 ml loog en 10 ml kleurreagens; aanvullen tot 50 ml. 30 minuten laten staan, daarna de kleurintensiteit meten bij 430 nm t.o.v. een blankobepaling.

Berekening :  $E \times F \times \frac{100}{l} \times \frac{50}{10} = \text{mg P}_2\text{O}_5 \text{ per } 100 \text{ gram stoofdroge grond.}$

E = aflezing van het monster (extinctie)

F = factor, volgens ijklijn berekend

Literatuur : RIJP (unpublished)

