

cb

Bibliotheek  
Proefstation  
Naaldwijk

$\frac{A}{2}$   
R  
56

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

Beschouwingen betreffende N-totaal bepaling in 1:5 extracten, verzadigings-  
extracten en watermonsters.

door:

H.A.J.v.Rodijnen.

Naaldwijk, 1968.

773512

21 + 57  
Stamboek nr  
2449

A  
2  
R  
56

Beschouwingen betreffende de N-totaalbepaling in 1:5 extracten, versadigingsextracten en watermonsters.

Op het laboratorium voor grondonderzoek wordt voor de bepaling van het N-totaalgehalte in 1:5 extracten, versadigingsextracten en watermonsters gebruik gemaakt van de methode volgens J. Cotte en E. Kahane. De methode berust op de reductie, in sterk alkalisch milieu, van nitraten en nitrieten tot ammoniak door ferrosulfaat met als katalysator zilverulfaat. Het ammoniak wordt gedestilleerd, opgevangen in boornuur en getitreerd met zwavelzuur.

Door veel voorkomende te lage resultaten van de standaard kaliumnitraat-oplossing, welke als controle bij het routineonderzoek gebruikt wordt en door een dikwijls lager stikstof-totaalgehalte dan de som van het afzonderlijke bepaalde nitraat-, nitriet- en ammoniakgehalte, wordt getwijfeld aan het kwantitatief verlopen van de reductie.

Cotte en Kahane hadden systematisch naar de gunstigste omstandigheden gezocht voor een kwantitatieve reductie. Ze vonden dat het gemakkelijk was een bepaling te verkrijgen die kwantitatief verliep indien een overmaat ferrosulfaat en een gepaste hoeveelheid zilverulfaat gebruikt werden, terwijl de bepaling uitgevoerd moest worden in een sterk alkalisch milieu. Hun onderzoek leverde de volgende methoden op:

A) Direkte destillatie. Voor de bepaling van kaliumnitraatgehaltes van ca. 30 tot ca. 150 mg (ca. 4 tot ca. 21 mg N) wordt in een destillatieapparaat met een kolf van 500 ml, 100 ml geconcentreerde natronloog ( $\pm 40\%$ ) toegevoegd aan 25 ml ferrosulfaat.  $7H_2O$ , 10% en 25 ml zilverulfaat 0.5%. De kaliumnitraat standaard (gerekristalliseerd) wordt als oplossing of als kristallen toegevoegd. De bepaling duurt 15 à 20 min; titer zwavelzuur 0.7 n.

B) Destilleren d.m.v. stoom in leiden. Voor minder dan 10 mg kaliumnitraat (4.4 mg N) wordt de bepaling uitgevoerd in een Farnas-Wagner apparaat. De volgende reagentia worden toegevoegd: 25 ml ferrosulfaat 10% mg, 5 ml zilverulfaat 0.5%, 10 ml natronloog geconcentreerd ( $\pm 40\%$ ). De bepaling duurt 5 à 10 minuten; titer zwavelzuur 0.02 n.

Het voorschrift dat bij ons gevolgd wordt luidt: Voeg toe in een kolf van 150 ml aan 25 ml 1:5 extract, 25 ml watermonsters of 5 ml versadigingsextract<sup>x)</sup> (stikstofgehaltes 0 tot ca. 1.5 mg). 10 ml ferrosulfaat.  $7H_2O$  25%, 10 ml zilverulfaat, 0.5% en 10 ml natronloog 35%. Destillatietijd ca. 30 min; titer zwavelzuur 0.01 n.

x) Toegevoegd wordt 20 ml gedem.  $H_2O$ , zodat het volume vóór de destillatie ca. 55ml bedraagt. Bij kleinere volumina wordt de kans op droogkoken te groot.

BIBLIOTHEEK  
Proefstation voor de Groenten- en  
Fruiteelt onder Glas te Naaldwijk.

## Onderzoek.

Voor de diverse N-totaalbepalingen van dit onderzoek zijn natriumnitraat - en kaliumnitraatoplossingen van 0.01 n in tweevoud bereid. Deze chemicaliën "Baker" p.a. 799% zijn van recente levering. Beide stoffen zijn n.l. licht hygroscopisch. Het zwavelzuur is bereid uit een titrisol ampul van "Merck", bevattend 0,4904 g  $H_2SO_4$  voor 1,0 liter.

### A. Stoomdestillatie.

De bepalingen d.m.v. stoomdestillatie werden uitgevoerd met de "Dampfgenerator 1500" (gebruiksinhoud 10-50 ml) van glasapparatenfabriek W. Buchi Zwitserland. De hoeveelheid van de toegevoegde reagentia was gelijk aan die welke Cotte en Kahane bij de stoomdestillatie toepasten (methode b), met uitzondering van  $FeSO_4$ . Hiervan werd wegens de inhoud van het apparaat 10 ml 25%  $FeSO_4$  toegevoegd i.p.v. 25 ml 10%. De te bepalen hoeveelheid stikstof was 0.70 mg (5,0 ml van de oplossingen). De resultaten zijn vermeld in tabel 1. Omdat uitgegaan is van nitraatoplossingen zal het bepaalde stikstofgehalte uitgedrukt worden in mg kalium - of natriumnitraat, afhankelijk van de oplossing. Tevens wordt het gehalte van de voorgelegde oplossing nog in mg N gegeven.

0.70 mg N mg monster	bepaald (mg)	fout in %
4.26 1)	4.26	-
-	4.25	-0.2
-	4.25	-0.2
4.25	4.21	-0.9
-	4.22	-0.7
-	4.21	-0.9
5.06 2)	5.02	-0.8
-	5.04	-0.4
-	5.04	-0.4
5.06	5.05	-0.2
-	5.05	-0.2
-	4.99	-1.4

Tabel 1. Bepaling van N-totaalgehalten van nitraatoplossingen d.m.v. stoomdestillatie. 1)mg  $NaNO_3$ , 2)mg  $KNO_3$ .

Uit de cijfers (gem - 0.5%) blijkt goede overeenstemming met de gepubliceerde cijfers van Cotte en Kahane, die voor 9.95 mg, 3.98 mg en 1.99 mg  $KNO_3$  een gemiddelde fout vonden van resp. - 0.1%, - 0.5% en - 1.1%.

### B. Direkte destillatie.

N-totaalbepalingen van 0.42 mg, 0.70 mg en 1.40 mg N - bepaling in tweevoud (resp. 3,0, 5,0 en 10,0 ml van de oplossingen), uitgevoerd volgens de gebruikelijke methode (routinelab), leverden de resultaten op vermeld in tabel 2.

0.42 mg N			0.70 mg N			1.40 mg N		
mg monster	mg bepaald	fout %	mg monster	mg bepaald	fout %	mg monster	mg bepaald	fout %
2.55 <sup>1)</sup>	2.46	-3.5	4.26 <sup>1)</sup>	4.17	-2.1	8.51 <sup>1)</sup>	8.49	-0.2
-	2.40	-5.9	-	4.21	-1.2	-	8.41	-1.2
2.55	2.46	-3.5	4.25	4.21	-0.9	8.51	8.39	-1.4
-	2.48	-2.7	-	4.14	-2.6	-	8.46	-0.6
3.04 <sup>2)</sup>	2.91	-4.3	5.06 <sup>2)</sup>	4.95	-2.2	10.12 <sup>2)</sup>	9.96	-1.6
-	2.92	-3.9	-	4.96	-2.0	-	10.02	-1.0
3.04	2.89	-4.9	5.06	5.02	-0.8	10.13	10.02	-1.1
-	2.88	-5.3	-	4.96	-2.0	-	10.02	-1.1
gem		-4.2	gem		-1.7	gem		-1.0

**tabel 2.** N-totaalgehalten van nitraatoplossingen, bepaald volgens de gebruikelijke methode. 1)mg NaNO<sub>3</sub>, 2)mg KNO<sub>3</sub>.

Uit de cijfers blijkt dat de reactie, vooral bij 0.42 mg N niet geheel kwantitatief verloopt; n.l. een gemiddelde fout van -4.2%.

Als we echter de concentraties van de toegevoegde reagentia in het volume vóór de destillatie (bij Cotte en Kahane ca. 150 ml,\* bij het grondlab ca. 55 ml) bekijken dan blijkt dat de loogconcentratie die door Cotte en Kahane toegepast wordt ca. 4x groter is en de ijzersulfaat ca. 2½ x lager is dan de gebruikelijke concentraties op het grondlab (tabel 3).

reagentia	grammen per liter	
	C en K	grondlab
FeSO <sub>4</sub>	17	45
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.8	0.9
NaOH	220	60

**tabel 3.** Concentraties van diverse reagentia (grammen/l) in het volume vóór de destillatie, bij de N-totaalbepalingen.

Verhoging van de loogconcentratie bij de bepalingsmethode van het grondlab lijkt zeker op zijn plaats, gezien de resultaten van Cotte en Kahane. Weliswaar bepaalden zij hoeveelheden van ca. 4 tot 21 mg N, maar hun bepalingsfout varieerde van + 1.1% tot - 1.1%. Verhoging van de zilverulfaat concentratie lijkt niet noodzakelijk. Toch hebben wij een dubbele hoeveelheid toegevoegd om te zien welk resultaat dit opleverde.

Verlaging van de ijzersulfaateconcentratie is niet toegepast. De ruime overmaat zal de reactie zeker niet schaden.

\* Bij de berekening van dit volume is aangenomen dat het kaliumnitraat als vaste stof is toegevoegd.

Verdubbeling van de loog- en zilverzulfataconcentratie, verdubbeling van alleen de loogconcentratie en verdubbeling van alleen de zilverzulfataconcentratie leverden de resultaten op vermeld in tabel 4, 5 en 6.

0,42 mg N			0,70 mg N			1,40 mg N		
mg monster	mg bepaald	fout %	mg monster	mg bepaald	fout %	mg monster	mg bepaald	fout %
2.55 <sup>1)</sup>	2.60	+2.0	4.26 <sup>1)</sup>	4.31	+1.2	8.51 <sup>1)</sup>	8.38	-1.5
-	2.60	+2.0	-	4.30	+0.9	-	8.38	-1.5
2.55	2.58	+1.2	4.25	4.27	+0.5	8.51	8.40	-1.3
-	2.66	+4.3	-	4.26	+0.2	-	8.41	-1.2
3.04 <sup>2)</sup>	3.11	+2.3	5.06 <sup>2)</sup>	4.98	-1.6	10.12 <sup>2)</sup>	9.92	-2.0
-	3.00	-1.3	-	4.98	-1.6	-	10.12	-
3.04	3.01	-1.0	5.06	4.76	-5.9	10.13	9.76	-3.7
-	3.06	+0.7	-	5.07	+0.2	-	10.06	-0.7
gem		+1.3	gem		-0.8	gem		-1.5

tabel 4. N-totaalgehalten van niraatoplossingen, bepaald na toevoeging van dubbele hoeveelheden loog en zilverzulfata. 1) NaNO<sub>3</sub>, 2) KNO<sub>3</sub>.

0,42 mg N			0,70 mg N			1,40 mg N		
mg monster	mg bepaald	fout %	mg monster	mg bepaald	fout %	mg monster	mg bepaald	fout %
2.55 <sup>1)</sup>	2.49	-2.4	4.26 <sup>1)</sup>	4.26	-	8.51 <sup>1)</sup>	8.36	-1.8
-	2.47	-5.1	-	4.29	+0.7	-	8.51	-
2.55	2.61	+2.4	4.25	4.22	-0.7	8.51	8.28	-2.7
-	2.63	+5.1	-	4.21	-0.9	-	8.50	-0.1
3.04 <sup>2)</sup>	2.96	-2.6	5.06	4.91	-3.0	10.12	9.91	-2.1
-	3.03	-0.3	-	4.98	-1.6	-	10.02	-1.0
3.04	3.00	-1.3	5.06	4.95	-2.2	10.13	9.94	-1.9
-	2.99	-1.6	-	5.03	-0.6	-	10.06	-0.7
gem		-0.7	gem		-1.0	gem		-1.3

tabel 5. N-totaalgehalten van niraatoplossingen, bepaald na toevoeging van een dubbele hoeveelheid natronloog 1) NaNO<sub>3</sub>, 2) KNO<sub>3</sub>.

0,42 mg N			0,70 mg N			1,40 mg N		
mg monster	mg bepaald	fout %	mg monster	mg bepaald	fout %	mg monster	mg bepaald	fout %
2.55 <sup>1)</sup>	2.46	-3.5	4.26 <sup>1)</sup>	4.16	-2.3	8.51 <sup>1)</sup>	8.25	-3.1
-	2.49	-2.4	-	4.22	-0.9	-	8.42	-1.1
2.55	2.56	+0.4	4.25	4.17	-1.9	8.51	8.35	-1.9
-	2.45	-3.9	-	4.16	-2.1	-	8.48	-0.4
3.04 <sup>2)</sup>	2.85	-6.2	5.06 <sup>2)</sup>	4.96	-2.0	10.12 <sup>2)</sup>	9.76	-3.6
-	2.93	-3.6	-	5.02	-0.8	-	9.84	-2.8
3.04	2.95	-3.0	5.06	4.90	-3.2	10.13	9.75	-3.8
-	2.97	-2.3	-	4.97	-1.8	-	9.96	-1.7
gem		-3.1	gem		-1.9	gem		-2.1

**tabel 6.** N-totaalgehalten van nitratooplossingen bepaald na toevoeging van een dubbele hoeveelheid silversulfaat 1)  $\text{NaNO}_3$ , 2)  $\text{KNO}_3$ .

Uit de cijfers blijkt dat er bij een dubbele natronloogconcentratie (tabel 4 en 5) een duidelijke verbetering optreedt bij de bepaling van 0.42 mg N, in vergelijking tot de enkelvoudige loogconcentratie (tabel 2 en 6.)

Bij de hogere gehalten is de verbetering minder duidelijk. Een verdubbeling van de silversulfaatconcentratie is niet van invloed op een betere kwantitatief verloop van de reactie, hetgeen blijkt uit de overeenkomst in de tabellen 2 en 6.

Bij de voorgaande bepalingen bedroeg het volume vóór de destillatie ca. 55 ml. Indien bij het routineonderzoek 20 ml NaOH i.p.v. 10 ml toegevoegd wordt, zal dit volume ca. 65 ml bedragen. Ook bij dit volume blijkt de bepaling nog goed uitvoerbaar, hetgeen blijkt uit de cijfers in tabel 7.

0,42 mg N			0,70 mg N			1,40 mg N		
mg monster	mg bepaald	fout %	mg monster	mg bepaald	fout %	mg monster	mg bepaald	fout %
2.55 <sup>1)</sup>	2.67	+4.7	4.26 <sup>1)</sup>	4.22	-0.9	8.51 <sup>1)</sup>	8.33	-2.1
-	2.59	+1.6	-	4.31	+1.2	-	8.45	-0.7
2.55	2.43	-4.7	4.25	4.27	+0.5	8.51	8.55	+0.5
-	2.58	+1.2	-	4.34	+2.1	-	8.52	+0.1
3.04 <sup>2)</sup>	3.05	+0.3	5.06 <sup>2)</sup>	5.08	+0.4	10.12 <sup>2)</sup>	9.79	-3.3
-	3.03	-0.3	-	5.00	-1.2	-	10.03	-0.9
3.04	2.91	-4.3	5.06	5.06	-	10.13	9.89	-2.4
-	2.98	-2.0	-	4.99	-1.4	-	9.98	-1.5
gem		-0.4	gem		+0.1	gem		-1.3

**tabel 7.** N-totaalgehalten van nitratooplossingen bepaald na toevoeging van een dubbele hoeveelheid natronloog, bij een volume vóór de destillatie van ca. 65 ml 1)  $\text{NaNO}_3$ , 2)  $\text{KNO}_3$ .

Nog grotere loogtoevoegingen zijn niet toegepast, daar de kans dat loogspatten in het destillaat komen zal toenemen (volume kolf slechts 150 ml).

Er is steeds een destillatietijd van ca. 30 minuten aangehouden. Tevens is in iedere oplossing de bepaling in tweevoud uitgevoerd.

In de literatuur wordt gegeven dat de grootste hoeveelheid  $\text{NH}_3$  reeds binnen 7 min. overgedestilleerd is, en de reactie na ca. 15 à 20 minuten ten einde is. De reactiesnelheid is echter sterk afhankelijk van de loogconcentratie. Daarom is nogmaals een bepaling uitgevoerd volgens de gebruikelijke methode, echter met een dubbele hoeveelheid loog toegevoegd, en met een volume vóór de destillatie van ca. 65 ml, terwijl een destillatietijd van 20 minuten werd toegepast.

Uit de resultaten in tabel 8 blijkt dat ook bij deze bepalingmethode na ca. 20 min. de reactie nagenoeg ten einde is.

0.42 mg N			0.70 mg N			1.40 mg N		
mg monster	mg bepaald	fout %	mg monster	mg bepaald	fout %	mg monster	mg bepaald	fout %
2.55 <sup>1)</sup>	2.53	-0.8	4.26 <sup>1)</sup>	4.24	-0.5	8.51 <sup>1)</sup>	8.42	-1.1
2.55	2.49	-2.4	4.25	4.17	-1.9	8.51	8.28	-2.7
3.04 <sup>2)</sup>	3.04	-	5.06 <sup>2)</sup>	4.91	-3.0	10.12 <sup>2)</sup>	10.04	-0.8
3.04	3.04	-	5.06	4.98	-1.6	10.13	10.13	-
gem		-0.8	gem		-1.8	gem		-1.2

**Tabel 8.** N-totaalgehalten van nitraatoplossingen volgens de gebruikelijke methode, echter met een dubbele loogtoevoeging, met een volume vóór de destillatie van ca. 65 ml en bij een destillatietijd van 20 min.

#### Samenvatting.

De twijfel die bestond over het onvolledig verlopen van de reductie bij de N-totaalbepaling (reductie volgens Cotte en Kahane) is min of meer bevestigd. Vooral bij lage  $\text{NO}_3$  gehalten (0.42 mg N) bleek er een bepalingfout op te treden van ca. - 4%. Het grootste verschil tussen voorschrift Naaldwijk en dat van Cotte en Kahane was de loogconcentratie.

Door verdubbeling van de loogconcentratie (de reactiesnelheid is sterk afhankelijk van de loogconcentratie) is het tekort grotendeels opgeheven. Bij benadering geeft de bepaling nog, voor gehalten van 0.42 mg tot 1.40 mg N, ca. 1% te lage waarden.

#### Literatuur:

- Cotte J. en E. Kahane: Bull. soc. chim. France 1946, 542.  
 Karsten P. en C.A.J. Grabé: Chem. Wbl. 44 (1948), 237.