

cy

Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk

A
2
S
74

PROEFSTATION VOOR DE GROENTEN- EN FRUITTEELT ONDER GLAS

De bepaling van ammonia met de specifieke elektrode

BIBLIOTHEEK
PROEFSTATION voor de GROENTEN- en
FRUITTEELT onder GLAS te NAALDWIJK

389

door : W.H. v. Solingen v.d. Berg
P.A. v. Dijk

Naaldwijk januari 1977

2235096

2/1
94

De bepaling van ammonia met de specifieke elektrode

Inhoud : Inleiding
Onderzoek : apparatuur
 uitwerking bepaling
 werkwijze
Conclusie
Figuur
Bijlage I en II

W.H. v. Solingen v.d. Berg
P.A. v. Dijk

jan. 1977

Inleiding

Voor het routinelaboratorium wordt gestreefd naar zoveel mogelijke automatisering. De bepaling van het N-gehalte door middel van destillatie biedt geen mogelijkheden tot automatisering. Het gebruik van selectieve electrodes geeft wel goede automatiseringskansen. Tot op heden wordt op het routinelaboratorium in enkelvoud het N-gehalte bepaald met behulp van de nitraatelectrode. De duplobepaling wordt uitgevoerd door middel van destillatie. Hoewel over het algemeen het N-gehalte geheel uit nitraat bestaat, kunnen sommige monsters ook wat NH_4 bevatten. Daarom is bovengenoemde controle noodzakelijk. Het gebruik van een ammonia electrode tesamen met de nitraatelectrode lijkt erg aantrekkelijk ter vervanging van de arbeidsintensieve destillatiemethode. Cottenie & Velghe behalen goede resultaten met de ammonia electrode bij gehalten boven 1 ppm N. Gehalten beneden 1 ppm N zijn voor het routinelaboratorium niet interessant. Verantwoord leek het over te gaan tot aanschaf van een ammonia electrode en ontwikkeling van de bepaling.

Onderzoek

Apparatuur

Het onderzoek is uitgevoerd met een ammonia-electrode, fabrikaat Orion, model 95-10. De gebruikte millivoltmeter is digitaal, Corning model 101. Als houder voor de electrode is gebruik gemaakt van de Orion electrodehouder, cat.nr. 92-00-01, zodat de electrode onder een hoek van 20° hangt om het vormen van luchtbelllen onder de electrode te voorkomen.

Uitwerking bepaling

Het gebruiksklaar maken van de electrode bleek zeer precies te moeten worden uitgevoerd. De instructies, hiervoor gegeven in de handleiding van de electrode, moeten nauwkeurig worden opgevolgd.

In de handleiding van de ammonia electrode worden wat aanwijzingen gegeven voor de bepaling van ammonia met de electrode. Aan de hand hiervan is de nu volgende werkwijze opgesteld.

Werkwijze :

10 m NaOH : Los 400 g NaOH op in 1 liter gedemineraliseerd water.

0.1 m NH_4Cl : Los 5.35 g NH_4Cl op in 1 liter gedemineraliseerd water.
hoofdstandaard 10 meq. $\text{NH}_4/1$

0.2675 g NH_4Cl oplossen en aanvullen tot 500.0 ml met gedemineraliseerd water.

tussenstandaard 1 meq. NH₄/l

10.0 ml hoofdstandaardoplossing aanvullen tot 100.0 ml met gedemineraliseerd water.

standaardlijn

0.1 meq. NH₄/l : 10.0 ml tussenstandaard aanvullen tot 100.0 ml met
gedem. water
0.2 " : 20.0 ml idem
0.5 " : 5.0 ml hoofdstandaard aanvullen tot 100.0 ml met
gedem. water
1.0 " : 10.0 ml idem
2.0 " : 20.0 ml idem
5.0 " : 50.0 ml idem
10.0 " : hoofdstandaard

Analyse

Aan 20.0 ml van grondextracten en standaardoplossingen toevoegen 0.2 ml NaOH 10 m.

In enkele NH₄Cl-oplossingen en in enkele 1:1 $\frac{1}{2}$ extracten is in duplo het NH₄-gehalte met behulp van de electrode volgens bovenstaande werkwijze bepaald (Tabel I). Het moment van aflezing was moeilijk bepaalbaar, vanwege het wat instabiele evenwicht. De responsietijd was vrij lang. De standaardlijn wat recht (Fig. I)

monster	meq NH ₄ /l		monster	meq NH ₄ /l		Tabel 1
	enk. v.	duplo		enk. v.	duplo	
0.3 meq NH ₄ /l	0.29	0.31	P 55	5.8	5.6	
0.4 "	0.42	0.41	P 56	6.6	6.0	
0.6 "	0.61	0.60	P 57	9.0	8.3	
0.8 "	0.81	0.78	P 58	9.8	7.8	
1.5 "	1.59	1.59	P 59	4.4	4.1	
P 49	5.4	4.4	P 60	6.0	5.6	
P 50	6.6	7.0	P 61	7.4	7.4	
P 51	8.6	8.3	P 62	9.2	9.4	
P 52	10.8	10.8	P 63	12.7	12.5	
P 53	11.4	11.8	P 64	3.0	2.8	
P 54	4.0	4.4	P 65	6.1	6.8	

Uit Tabel I kan worden geconcludeerd, dat goede overeenkomst wordt gevonden tussen enkelvoud- en duplometing. Tevens wordt bij de NH₄Cl-oplossingen zeer goede overeenkomst gevonden, tussen het gemeten gehalte en het "ware" gehalte. Dit goede resultaat is opmerkelijk, omdat het moment van aflezing zeer moeilijk bepaalbaar is.

Vervolgens is de responsietijd van de electrode bepaald. Er werd nu afgelezen als de uitslag op 1 mV gedurende een halve minuut constant was. De monsters, waarin de metingen werden uitgevoerd, waren NH_4Cl -oplossingen. De monsters werden in verschillende volgorde gemeten, teneinde de invloed van het gehalte van voorgaand monster te bepalen. Het resultaat is opgenomen in Tabel II.

Gehalte monster in meq. NH_4 /l	Gemeten gehalte in meq. NH_4 /l	Afwijking in %	Responsietijd in sec.
9	9.2	+ 2.2	75
0.15	0.18	+ 20	140
6	6.4	+ 6.7	103
0.3	0.34	+ 13.3	137
4.5	4.7	+ 4.4	75
0.45	0.48	+ 6.9	100
3	3.2	+ 6.7	90
1.5	1.58	+ 5.3	75
9	9.2	+ 2.2	70
1.5	1.65	+ 10	65
6	6.2	+ 3.3	72
0.45	0.48	+ 6.9	105
4.5	4.7	+ 4.4	75
0.3	0.34	+ 13.3	160
3	3.0		78
0.15	0.17	+ 13.3	120
0.15	0.16	+ 6.7	
0.3	0.31	+ 3.3	78
0.45	0.44	- 2.2	70
1.5	1.53	+ 2.0	90
3	3.0		76
4.5	4.5		82
6	6.2	+ 3.3	90
9	9.2	+ 2.2	90

Tabel II

Uit Tabel II blijkt, dat aflezing bij constante uitslag op 1 mV gedurende een halve minuut te snel is. Dit blijkt uit de grote afwijking in %. In Tabel I werd een betere overeenkomst gevonden tussen gemeten gehalte en "waar" gehalte. Bij deze metingen is echter veel langer gewacht op constante uitslag in 0.1 mV.

Bij de metingen in Tabel II is een responsietijd gevonden van 160 sec. maximaal en 65 sec. minimaal. Als de 30 sec. hiervan worden afgetrokken, gedurende welke tijd de uitslag op 1 mV stabiel bleef, kan worden

gesteld, dat op grond van de resultaten in Tabel II aflezing na 130 sec., dus ca. 2 minuten mogelijk is. Dit is mogelijk, mits de afwijkingen in Tabel II acceptabel zijn.

Aangezien deze afwijkingen nogal hoog zijn, is opnieuw in de NH_4Cl -oplossingen het NH_4 -gehalte gemeten. Hierbij is nu afgelezen, als de uitslag in 0.1 mV gedurende 10 sec. constant was. Als gevolg hiervan werd een lagere responsietijd gevonden dan in Tabel II met echter als resultaat een betere overeenkomst tussen gehalte gevonden bij meting en werkelijk gehalte, zoals blijkt uit Tabel III.

Gehalte monster in meq. NH_4 /l	Gemeten gehalte in meq. NH_4 /l	Afwijking in %	
9	8.7	- 3.3	<u>Tabel III</u>
0.15	0.158	+ 5.3	
6	6.1	+ 1.7	
0.3	0.295	- 1.7	
4.5	4.45	- 1.1	
0.45	0.455	+ 1.1	
3	3.0		
1.5	1.48	- 1.3	
9	8.7	- 3.3	
1.5	1.48	- 1.3	
6	5.9	- 1.7	
0.45	0.455	+ 1.1	
4.5	4.45	- 1.1	
0.3	0.295	- 1.7	
3	2.9	- 3.3	
0.15	0.157	+ 4.7	

Vanwege het goede resultaat, vermeld in Tabel III in vergelijking met Tabel II werd geconcludeerd, dat aflezing bij constante meteruitslag op 0.1 mV gedurende 10 seconden verantwoord is.

In enkele $1:1\frac{1}{2}$ extracten werd het nitraatgehalte met behulp van de electrode, het N-gehalte door middel van de destillatiemethode en het ammoniagehalte met behulp van de electrode bepaald. De overeenkomst tussen het N-gehalte bepaald door middel van de destillatiemethode en de som nitraat+ ammoniagehalte was goed (Tabel IV).

Lab.nr.	mval N/ltr.							
	NO ₃ -N		NH ₃ -N		Tot. N ber.		Tot. N dest.	
	enk.	duplo	enk.	duplo	enk.	duplo	enk.	duplo
P 4	4.10	4.01	3.6	2.9	7.7	6.9	8.10	8.20
P 5	3.90	4.12	3.4	3.5	7.3	7.6	7.36	8.00
P 6	3.71	3.88	3.4	4.2	7.1	8.1	7.36	7.96
P 7	4.15	4.61	3.9	5.2	8.0	9.8	8.40	9.44
P 8	4.41	4.91	4.3	4.0	8.7	8.9	9.24	10.08
P 9	3.71	4.10	3.4	4.1	7.1	8.2	7.22	8.24
P 10	3.74	3.86	3.7	3.4	7.4	7.3	8.02	7.90
P 11	4.01	4.13	3.9	3.7	7.9	7.8	8.16	9.10
P 12	3.97	4.36	4.3	4.2	8.3	8.6	8.80	9.28
P 13	4.49	4.12	5.0	4.9	9.5	9.0	10.40	10.04
P 14	4.16	4.53	3.6	3.2	7.8	7.7	7.80	8.34
P 15	4.16	4.62	3.7	3.5	7.9	8.1	7.42	7.76
P 16	4.94	5.31	4.5	4.7	9.4	10.0	9.56	9.80
P 17	6.08	5.79	5.4	5.4	11.5	11.2	11.20	10.84
P 18	5.78	6.67	5.0	4.4	10.8	11.1	11.24	12.48
P 19	3.94	4.52	3.3	2.9	7.2	7.4	7.22	8.12
P 20	7.65	8.79	7.7	6.8	15.4	15.6	17.78	17.86
P 21	10.94	12.52	11.5	11.6	22.4	24.1	23.38	24.82
P 22	3.53	4.29	3.0	3.0	6.5	7.3	6.82	5.96
P 23	3.87	4.66	3.4	3.1	7.3	7.8	7.44	8.08
Σ	95.24	103.80	90.0	88.7	185.2	192.5	192.9	202.3
m	4.76	5.19	4.5	4.4	9.3	9.6	9.6	10.1

Nogmaals in in verschillende monsters op deze wijze de N-balans bepaald. Zie bijlage I en II. Ook hier wordt een goed resultaat gevonden.

Conclusie

Met de ammonia-electrode zijn goede resultaten behaald, wat betreft overeenkomst werkelijk gehalte en gemeten gehalte bij NH₄Cl-oplossingen. Tevens werden goede overeenkomsten gevonden tussen enkelvoud en duplo. Tenslotte is een goed kloppende N-balans gevonden, als het NH₄-gehalte met de electrode werd bepaald.

Een vergelijking van de meting met de NH₄-electrode en de NH₄-bepaling door middel van destillatie met MgO is (nog) niet gemaakt.

Helaas is de responsietijd dermate lang, dat gebruik van de ammoniaelectrode op het routinelaboratorium niet aantrekkelijk is.

Ook toepassing op het researchlaboratorium is niet aantrekkelijk. Op dit laboratorium worden slechts zelden monsters voor de bepaling van het

NH₄-gehalte aangeboden. Bij gebruik van de ammoniaelectrode zouden telkens een nieuwe standaardlijn moeten worden bereid en de electrode opnieuw moeten worden gevuld. Toepassing van de destillatiemethode is dan aantrekkelijker.

meq. NH_4/L

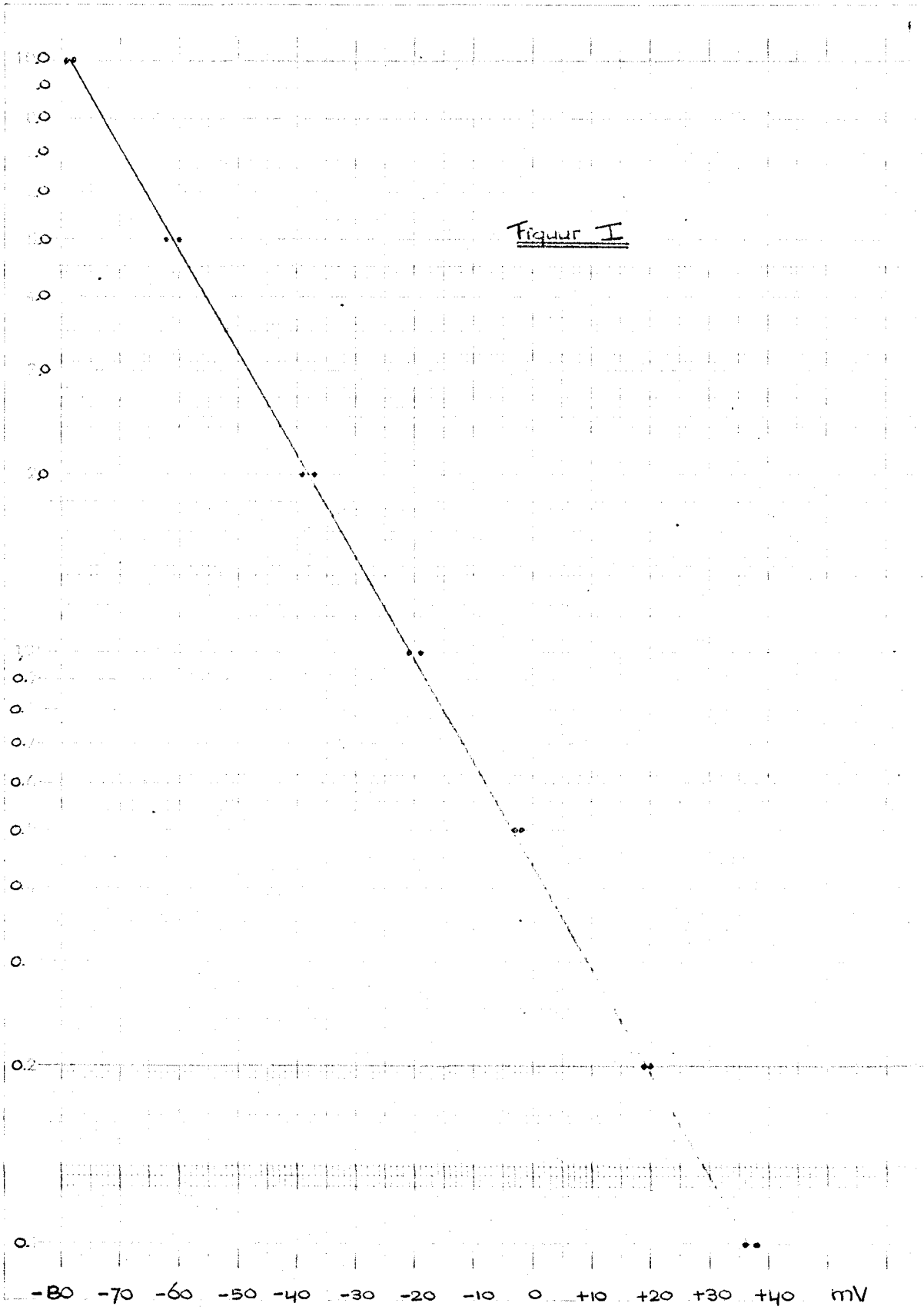


Figure I

N-Balans 483 t/m 500 1:2

MVAL N/LTR.

Lab.nr.	NO ₃ -N		NH ₃ -N		totaal ber.		tot-N		gem.NO ₃ -N	gem.tot. ber.	gem. tot-N
	enkv.	duplo	enkv.	duplo	enkv.	duplo	enkv.	duplo			
483	0.38	0.41	<0.1	<0.1	0.38	0.41	0.58	0.56	0.40	0.40	0.57
484	1.44	1.97	0.20	0.27	1.64	2.24	1.68	2.16	1.70	1.94	1.92
485	4.02	3.50	0.29	0.26	4.31	3.76	4.48	3.72	3.76	4.04	4.10
486	4.21	3.81	1.68	1.58	5.89	5.39	6.13	5.22	4.01	5.64	5.68
487	0.51	0.55	<0.1	<0.1	0.51	0.55	0.63	0.72	0.53	0.53	0.68
488	2.02	1.66	0.15	0.14	2.17	1.80	2.28	1.66	1.84	1.98	1.97
489	2.49	2.49	0.24	0.22	2.73	2.71	2.73	2.42	2.49	2.72	2.58
490	4.64	4.92	0.90	0.95	5.54	5.87	5.68	5.51	4.78	5.70	5.60
491	4.22	5.35	0.90	1.26	5.12	6.61	5.13	6.22	4.78	5.86	5.68
492	5.66	6.04	1.68	1.78	7.34	7.82	7.28	7.77	5.85	7.58	7.52
493	6.59	5.67	2.18	2.27	8.77	7.94	8.48	7.03	6.13	8.36	7.75
495	1.27	1.23	0.23	0.23	1.50	1.46	1.98	1.50	1.25	1.48	1.74
496	2.24	2.41	0.48	0.51	2.72	2.92	2.68	2.62	2.32	2.82	2.65
497	3.69	3.87	1.05	1.16	4.74	5.03	4.43	4.80	3.78	4.88	4.62
498	4.20	4.22	1.68	1.72	5.88	5.94	5.68	5.42	4.21	5.91	5.55

Lab.nr.	mval N/ltr.					Tot N routine	
	NO ₃ -N		NH ₃ -N		NO ₂ -N	enk.	duplo
	enk.	duplo	enk.	duplo	enk.	duplo	
192	5.19	5.14	0.58	0.36	>6.9	8.10	7.90
193	7.18	7.55	0.75	0.53	>6.9	10.50	9.50
195	0.57	0.52	0.28	0.26	0.01	1.12	1.00
197	0.82	1.05	0.14	<0.1	0.01	1.04	1.14

Lab.nr.	mval N/ltr.					Tot N routine		
	NO ₃ -N		NH ₃ -N		Tot N ber.	enk.	duplo	
	enk.	duplo	enk.	duplo	enk.	duplo		
609			0.35			11.95	12.09	} Gebr. v. Rijn Past. Verburglaan 1 de Lier
610			3.95			9.80	10.50	
611	1.37	1.55	3.55	2.75		5.95	4.50	
652		3.77	0.30	0.32	4.09	4.29		} H.A. de Bruin Anjerweg 9 Bleiswijk H. Valkenburg, Anjerweg 18 Bleiswijk Wed. Steenwijk Rodenrijseweg 585 Berkel P.M. Bak, Oudenbovendijk 220 ^a , Rotterdam C.J. Weerdenburg Oude Weg 56 Nootdorp Fa. v.d. Bol, Polderlaan 19, den Haag Fa. Veenman en Zn., Geestweg 35, Naaldwijk P.A. Klootwijk, Chrysantenweg 28, Bleiswijk J. Breugem, Overbuurtseweg 14, Bleiswijk J.A. Bos, Oosteindseweg 777, Bergschenhoek Kwekerij Fleur Pak, Monnikenw. 11a, Pijnacker W. Grootsholten Wenpad 17 Poeldijk H.G.J. v.d. Berg, Voorstraat 123, Poeldijk
653		4.17	<0.2	<0.2	4.17	4.35		
654		4.07	0.31	0.36	4.43	4.49		
660		6.58	0.92	1.20	7.78	8.14		
661		7.34	1.05	1.23	8.57	8.50		
662		8.58	0.76	0.88	9.46	10.10		
663		9.96	0.41	0.61	10.57	11.50		
664		10.06	0.30	0.62	10.68	11.02		
670		7.42	<0.2	<0.2	7.42	8.18		
672		7.22	0.23	0.37	7.59	9.23		
673		6.02	<0.2	<0.2	6.02	6.38		
674		3.15	1.28	2.22	5.37	4.28		
677		12.50	0.13	<0.2	12.50	13.68		
917		4.41	e/d	0.17	4.58	6.24		
920		5.40	0.03		5.43	6.54		
923		4.83	0.01		4.84	6.24		
926		6.36	0.01		6.37	7.59		
935		5.63	0.27		5.90	7.10		
936		3.12	3.00	2.98	6.10	6.62		
937		2.92		0.97	3.89	4.61		

Lab.nr.	NO ₃ -N		NH ₃ -N		mval N/ltr.		Tot N routine		
	enkv.	duplo	enkv.	duplo	enkv.	duplo	enkv.	duplo	
1097	7.40	7.11	1.32	1.32	8.72	8.43	9.35	9.55	
1098	8.15	8.22	0.62	0.57	8.77	8.99	9.45	9.60	▲ Tot N routine -
1099	8.90	8.60	0.32	0.19	9.22	8.79	10.05		▲ Tot N ber.:
1100	2.79	3.14	2.10	2.85	4.89	5.99	5.30	6.00	gem.+ 0.51 mval/ltr
1101	6.46	4.96	0.32	0.12	6.78	5.08	7.35	6.70	
1105	4.28	4.09	0.77		5.05		5.50	5.70	gem. 7 % ▲
1107	6.13	5.66	0.60		6.73		7.00	6.70	
1419	8.15	7.73	0.97	0.98	9.12	8.71			