

PBG
A
2
M
58

PROEFSTATION VOOR TUINBOUW ONDER GLAS TE NAALDWIJK.

De bromidebepaling in 1 : 2 grondextracten en watermonsters.

door:

H.M.C. Meijer- de Koning

P.A. van Dijk



A
2
M
58

PROEFSTATION VOOR TUINBOUW ONDER GLAS TE NAALDWIJK.

De bromidebepaling in 1 : 2 grondextracten en watermonsters.

door:

H.M.C. Meijer- de Koning

P.A. van Dijk

De bromide bepaling in 1 : 2 grondextracten en watermonsters.

<u>INHOUD</u>	<u>PAGINA</u>
1. Inleiding	1
2. Gebruikte apparatuur	1
3. Principe	1
4. De elektro-chemische bepalingsmethode	2
5. Het vergelijken van de elektro-chemische bepaling met een referentiemethode.	2
6. Additie	4
7. Storingen	4
8. Uitwisseling	6
9. Ionensterkte	9
10. De nauwkeurigheid van de elektro-chemische bepaling	9
11. Enige bromide gehalten	10
12. Samenvatting	10
Literatuur	
Bijlage 1 tot en met 5	

1. Inleiding.

Methylbromide neemt als chemisch grondontsmettingsmiddel een bijzondere plaats in, door zijn doeltreffende werking en zijn sterke doordringing in de bodem. Enkele bijverschijnselen bij gebruik van methylbromide zijn de verontreiniging van atmosfeer en grondwater en de bromideopname door gewassen.

Maximale residu-toleranties, zoals die voorgesteld werden door de bevoegde instanties in verschillende landen kunnen gemakkelijk worden benaderd en overschreden.

Het controleren van het aanwezige bromide in de bodem evenals in het gietwater voor en tijdens de teelt kan een redelijke aanwijzing geven voor het bromide gehalte dat het gewas uiteindelijk zal hebben.

Op het researchlaboratorium van het Proefstation is een elektro-chemische bepaling van bromide uitgewerkt. In dit verslag is een overzicht gegeven van de resultaten van de bromide bepaling tevens is een literatuurlijst toegevoegd. De resultaten staan niet volledig uitgedrukt in S.I. eenheden zoals deze gelden vanaf 1980, daar dit verslag in 1979 is afgerond.

2. Gebruikte apparatuur.

Bromide elektrode: solid state, Orion model 94 - 35a, meetelektrode.

Kalomelektrode: Corning cat. no. 476109, referentie elektrode.

Digitale elektrometer: Corning model 101.

Schudapparaat: G.F.L. horizontaal roterend, slaglengte 30 mm voorzien van uurwerkschakelaar.

3. Principe.

Het gevoelige gedeelte bij de bromide elektrode bestaat uit een $\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{S}$ kristal. In de elektrode bevindt zich een $\text{Ag}-\text{Ag Cl}$ draad in een oplossing met een constante bromide-aktiviteit, waarmee een potentiaalverschil ontstaat. Tijdens een meting ontstaat tussen de onbekende oplossing en de elektrode een potentiaalverschil, dat weergegeven wordt door de wet van Nernst die luidt:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{ABr buiten}}{\text{ABr binnen}}$$

waarin:

E = gemeten potentiaal

E₀ = standaardpotentiaal

R = gasconstante

T = absolute temperatuur

n = lading van het te meten ion

F = constante, getal van Faraday in A

A' = is voor dezelfde elektrode gelijk.

Met behulp van een referentieëlektrode wordt het potentiaal verschil gemeten. Het meetbereik van de bromide elektrode ligt tussen pH 0 en pH 14 en het concentratiebereik tussen 1 M en $5 \cdot 10^{-6}$ M bromide (79.900 ppm - 0,4 ppm). Een elektrodemeting is een aktiviteitsmeting en dus is de ionensterkte van belang. Door de ionensterkte van de standaarden zoveel mogelijk gelijk te maken aan die van de monsters wordt getracht de invloed van de ionensterkte zoveel mogelijk op te heffen.

4. De Elektro-chemische bepalingmethode.

In 1978 is de bromidebepaling met de ion-selektieve elektrode in een verslag behandeld. De auteurs waren H.M.C. Meyer- de Koning en P.A. van Dijk.

In dit verslag werd vooral aandacht besteed aan de extractie van het monster en het ontwikkelen van een snelle bromide met behulp van de ion-selektieve elektrode. De bepaling leek goed dupliceerbaar.

In dit verslag is deze bromide bepaling als bijlage 1 toegevoegd.

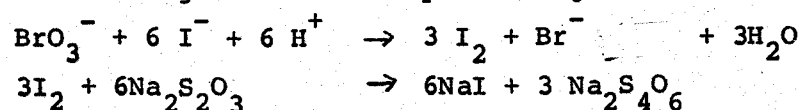
De goede dupliceerbaarheid die gevonden werd geeft geen garantie voor een goede bromide bepaling. Er is daarom getracht onze methode te vergelijken met een referentiemethode.

5. Het vergelijken van de elektro-chemische bromide bepaling met een referentiemethode.

In de literatuur wordt een indrukwekkende reeks analysemethoden beschreven. Hieruit valt af te leiden dat er geen algemeen aanvaarde, bruikbare, exacte en goedkope methode bestaat. Vooral dit laatste is belangrijk. Duurdere technieken zoals de neutronenactiveringsanalyse, de röntgenfluorescentie spectrometrie en de gaschromatografie zijn niet toepasbaar doordat de hiervoor vereiste apparatuur op ons laboratorium ontbreekt. Er blijven verschillende eenvoudig toe te passen analysemethoden over. Deze zijn toegepast en bekeken op de bruikbaarheid als referentiemethode. Hieronder volgt een overzicht van enkele toegepaste analysemethoden.

a. Semi micro analytische methode voor de bepaling van broom in grond en gewas. (lit. 41)

Broom wordt met Na-hypochoriet en boorzuur onder verwarmen geoxydeerd tot een bromaat. Dit bromaat wordt jodometrisch bepaald volgens:



Deze bepalingmethode bleek pas redelijk betrouwbaar indien er gehalten van 25 mg Br/l of hoger werden gemeten.

Voor grondextracten en watermonsters liggen de bromide gehalten meestal tussen

b. Fenolrood methode I (lit. 20, 11).

Bij pH 5,0 - 5,4 vormt het gele fenolrood, $C_9H_{14}O_5S$ met hypobromide het roodbruin tot paarse broomfenolblauw, $C_9H_{10}O_5Br_4S$. Met behulp van de spektrofotometer wordt de extinctie van het gevormde broomfenolblauw gemeten. Aan de hand van een ijkcurve kan het bromide gehalte afgelezen worden. De standaardreeks die is gebruikt bevatte 0,2-1,0-2,0-3,0-4,0-5,0 en 6,0 mg Br/l. De lijn was recht van 0,5 - tot 3,0 mg Br/l. Beneden en boven dit traject was het een kromme. Het niveau van de gemeten extincties varieerde van dag tot dag en veroorzaakt een slechte dupliceerbaarheid van de gemeten monsters. Bovendien vielen de meeste monsters buiten het rechte gedeelte van de standaardlijn, zodat vaak verdund en opnieuw gemeten moest worden.

c. Fenolrood methode II (lit. 36).

Deze methode is vrijwel gelijk aan de vorige bepalingmethode, alleen zijn er kleine verschillen in de samenstelling van enkele reagentia. Er wordt in 5 cm cuvetten gemeten inplaats van 1 cm cuvetten. De standaardlijn ligt in een lager traject en is recht, maar alle monsters moeten verdund worden.

Bij deze bepaling worden lagere waarden gevonden dan met de bromide selectieve elektrode in het 1 : 2 volume extract gevonden worden en ook lager dan die van de gaschromatografische methode (Civo, Zeist). De gevonden gehalten zijn echter niet systematisch lager.

d. De spektrofotometrische bepaling van broom als tetrabroomfluoresceïne (lit.27).

Bromide wordt als tetrabroomfluoresceïne bepaald met de spektrofotometer. Met behulp van een ijkcurve kan het bromide bepaald worden. Het is een microbepaling die in het algemeen toegepast wordt op medische en biochemische laboratoria. Deze bepaling was alleen uitvoerbaar door het voorschrift aan te passen voor zowel monsters als reagentia. Deze methode bleek niet te voldoen. Bij zowel standaarden als monsters kwamen regelmatig uitschieters voor.

Deze uitschieters waren onverklaarbaar. Ook in de literatuur wordt dit feit vermeld (lit. 11).

e. Procedure van de colorimetrische bepaling.

Deze methode wordt in de literatuur (14) vermeld als bromide bepaling voor gewasmonsters met een speciale voorbehandeling om storingen door organische stof te voorkomen. In de literatuur (14) wordt deze bepalingmethode vergeleken met een neutronenactiverings- en een gaschromatografische methode. Voor ons is alleen de colorimetrische methode praktisch uitvoerbaar. Er werd een additieproef uitgevoerd waarbij verschillende KBr concentraties aan drie verschillende grondsoorten zijn toegevoegd.

De bromide gehalten zijn via de elektro-chemische en via de colorimetrische methode bepaald. Voor de verschillende grondsoorten werden verschillende resultaten bereikt, maar een systematische fout in de elektro-chemische methode werd niet aangetoond. Een groot nadeel van de colorimetrische methode was het lage traject van de standaardreeks.

Bovendien was de lijn in lage traject van de standaardreeks 0,5 tot 1,0 mg Br/l krom. Aan zowel monsters als standaarden via het reagens extra bromide toevoegen had geen resultaat. De lijn kon wel door het 0 punt getrokken worden maar de standaarden bleven afwijken. Dit alles duidde op een onbetrouwbaarheid van de bepaling. Een ander nadeel was dat er veel handelingen verricht moesten worden, waardoor de kans op fouten ook groter werd.

6. Additie.

Het zoeken naar een geschikte referentiemethode is gestaakt nadat bleek dat dit weinig goede resultaten opleverde.

Door toepassen van de additiemethoden is getracht na te gaan of er een systematische fout in de elektro-chemische bepaling aanwezig was.

Het bromide gehalten van de extracten is verhoogd met 2,5 - 5,0 of 10,0 mg Br/l. Dit is gebeurd bij ongeveer 120 extracten.

De resultaten van al deze extracten hebben we in dit verslag niet vermeld.

De conclusie nadat additie toegepast was, is dat er gemiddeld 110% teruggevonden wordt onafhankelijk van de hoeveelheid geaddeerde bromide en de bromide aanwezig in het extract.

Het is dus waarschijnlijk dat er een systematische fout aanwezig was. De volgende stap was dus een grondig storingsonderzoek.

7. Storingen.

Hoge concentraties van ionen die weinig oplosbaar zouten vormen met zilver kunnen zich als een laag van dit zout afzetten op het membraan van de ion-selektieve elektrode. De elektrode kan dan slecht functioneren.

In de handleiding van Orion (lit. 25) worden als belangrijkste storende ionen OH^- , Cl^- , I^- , S^{2-} , Cn^- , NH_3 en $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ gegeven.

De aanwezigheid van S^{2-} , Cn^- , NH_3 en $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ leek verwaarloosbaar voor een storingsonderzoek. Door toevoegen van HNO_3 aan de monsters voor de metingen is storen door OH^- uitgesloten. Tevens is door toevoegen van HNO_3 aan zowel monsters als standaarden de ionensterkte op hetzelfde niveau gebracht.

Van het voorkomen van meetbare I^- gehalten in normale watermonsters en in 1 : 2 grondextracten is onder onze omstandigheden niets bekend.

Wat betreft Cl^- en enkele in leidingwater in hogere concentraties voorkomende ionen zoals SO_4^{2-} en NO_3^- werden de selektiviteitsconstanten empirisch bepaald.

De selektiviteitsconstante is de term k in de formule:

$$E = E_0 - 59,16 \log (a_{\text{br}} + \sum k a_s^{z_m/z_s})$$
 gegeven door Camman 1973 (lit.7.) waarbij a_s de activiteit en z_s de waardigheid van het storende ion is.

Voor de bepaling van de selektiviteitsconstante werd eerst de potentiaal gemeten van een oplossing van K.Br van een bekende concentratie en daarna van een

kaliumoplossing van het gewenste ion van dezelfde concentratie.

Uit het potentiaalverschil kan dan de waarde van de selectiviteitsconstante worden berekend (lit. 7) Een rekenvoorbeeld is gegeven in bijlage 4.

Tabel 1. Vergelijking selectiviteitsconstanten gegeven in de handleiding (lit. 25) en bij empirische bepaling.

selectiviteitsconstante van	gegeven in de handleiding	empirisch gevonden
Cl^-	400	398
SO_4^{2-}		44×10^8
NO_3^-		35.211
I^-	2×10^4	$2,5 \times 10^4$

Hieruit blijkt dat SO_4^{2-} en NO_3^- niet storen.

Als er 400 M Cl^- of $2,5 \times 10^4$ M I^- bij een 1 molair Br^- oplossing aanwezig is veroorzaakt dit een storing. I^- geeft dus al snel een grote storing bij de bepaling. Aan een I^- storing kan gedacht worden bij erg grote uitschieters daar zelfs een minimale hoeveelheid al een enorme storing veroorzaakt.

De jodide storing is verder van weinig belang daar dit element waarschijnlijk niet voorkomt in normale watermonsters en 1 : 2 grondextracten. Deze conclusie wordt ondersteund door de gevonden bromide gehalten in vele monsters die later werden gemeten. Volgens de literatuur (36) bevat leidingwater maximaal 1 mg bromide per liter. Via de elektro-chemische methode vonden, wij echter regelmatig 2,2 ppm bromide. Dit duidde op een vrij constante storing.

Tussen leidingwater en normale watermonsters bestaat meestal een verschil in de verhouding chloride - bromide.

De chloridestoring is daarom verder onderzocht.

De verhouding bij storing zou zijn; 400 M Cl^- : 1 M Br^- (= 177 ppm Cl^- : 1 ppm Br).

In het 1 : 2 extract is gemiddeld 4,05 mmol Cl^- /l (140 ppm Cl^-) aanwezig.

In leidingwater wordt gemiddeld 5,5 mmol Cl^- /l (= 195 ppm Cl^-) gevonden.

Nagegaan is of de selectiviteitsconstante wel een constante is. Er is nagegaan of deze "constante" geldig is voor een bepaalde verhouding bromide/chloride en of deze "constante" is uit te drukken als functie van deze verhouding.

Daartoe zijn zes reeksen van zuivere bromide oplossingen gemaakt, waarbij aan iedere reeks een verschillende chloride storing is toegevoegd.

Deze reeksen zijn gemeten via de elektro-chemische methode waarbij ook een standaardreeks van zuivere bromide oplossingen is gemeten.

De afwijkingen van de verschillende reeksen ten opzichte van de standaardreeks van zuivere bromide verliep lineair.

Het bleek mogelijk een faktor te berekenen, waarmee het gevonden bromide gehalte gecorrigeerd moest worden om de invloed van chloride op de meting, ongedaan te maken. In bijlage 5 staat een voorbeeld vermeld.

De faktor voor correctie van de Cl^- storing is gedurende verscheidene opeenvolgende weken nagegaan en bleek voor eenzelfde elektrode steeds vrijwel gelijk als men een bepalingsfout van ongeveer 8% in aanmerking neemt. Van 1 : 2 grondextracten en watermonsters wordt nu eerst titrimetrisch chloride bepaald en daarna wordt via de elektro-chemische methode bromide bepaald. Via de correctiefaktor voor chloride wordt nu het juiste bromide gehalte van het monster berekend.

8. Uitwisseling.

Er zijn enkele uitwisselingen gedaan met andere instituten om na te gaan in hoeverre de elektro-chemische bromide bepaling betrouwbaar was.

Deze uitwisseling was noodzakelijk omdat gebleken was dat we zelf niet over voldoende apparatuur beschikken om de elektro-chemische bepaling via een betrouwbare referentiemethode te controleren.

Onze resultaten zijn vergeleken met de resultaten van andere meetmethoden die niet worden gestoord door andere halogeniden.

In de tabellen die nu volgen is de elektro-chemische methode vergeleken met de gaschromatografische methode (tabel 2), met de röntgenfluorescentie methode (tabel 3) en met een colorimetrische methode (tabel 4). De gaschromatografische methode is uitgevoerd door het Civo in Zeist. De röntgenfluorescentiemethode is uitgevoerd door de Keuringsdienst voor Waren in Den Haag en de colorimetrische methode is uitgevoerd door het R.I.D. te Leidschendam.

Tabel 2. Vergelijking van de elektro-chemische bepaling met de gaschromatografische bepaling van bromide.

Lab.nr.	mmol Cl ⁻ /l	elektro-chemisch mg Br /l (x)	gaschromatografisch mg Br /l (y)
7803623	2,00	7,1	7,1
7803628	0,90	2,3	3,0
7803633	2,31	5,8	5,8
7803738	0,73	2,2	2,7
7803860	1,35	2,9	3,2
7803934	0,93	0,8	1,6
7903017	0,82	3,8	3,6
7903018	1,13	1,3	1,6
7903037	2,65	4,4	4,2
7903061	1,10	2,4	2,6
7903062	0,54	1,3	1,5
7903066	0,82	3,0	3,1
7903080	0,82	1,4	1,7
7903107	0,84	3,0	2,6
7903192	2,68	5,2	4,4
7903244	0,93	2,3	2,4
7903273	0,90	2,0	2,4
7903310	0,39	< 0,5	0,9
7903322	0,73	0,7	1,5
7903368	0,25	< 0,5	1,6

Wiskundige verwerking: $y = 0,84 x + 0,62$ $r = 0,9795$

Hierbij zijn de waarden < 0,5 mg Br/l niet verwerkt.

Tabel 3. Vergelijking van de elektro-chemische bepaling met de röntgenfluorescentie bepaling van bromide.

Lab.nr.	mmol Cl ⁻ /l	elektro-chemische mg Br ⁻ /l (x)	röntgenfluorescentie mg Br ⁻ /l (y)
79011335	12,41	63,2	68,2
79011337	4,46	14,2	15,3
79011338	1,10	3,5	3,9
79011350	0,93	3,3	3,4
79011351	7,29	7,8	7,2
79011607	3,33	2,6	2,5
leidingwater	5,41	1,7	1,6
7903711	5,61	16,8	17,8
7903713	5,37	11,7	11,6
7903715	2,70	14,1	14,6

Wiskundige verwerking: $y = 1,06 x - 0,25$ $r = 0,9976$

Hierbij is de eerste waarde (uitschieter) niet verwerkt.

Tabel 4. Vergelijking van de elektro-chemische bepaling met de colorimetrische bepaling van bromide.

Lab.nr.	merk	mmol Cl ⁻ /l	elektrochemische mg Br ⁻ /l (x)	colorimetrisch mg Br ⁻ /l (y)
79011003	29-8-'79 incl. heemraadsw.	2,69	1,9	1,7
79011224	10-9-'79 incl. heemraadsw.	4,99	1,2	1,4
79011272	24-9-'79 incl. heemraadsw.	5,20	2,0	1,8
79011321	8-10-'79 incl. heemraadsw.	5,10	4,1	3,9
79011524	22-10-'79 incl. heemraadsw.	4,62	3,5	3,4
79011653	19-11-'79 incl. heemraadsw.	3,80	3,8	3,6

Wiskundige verwerking: $y = 0,92 x + 0,09$ $r = 0,9938$

De elektro-chemische methode geeft over het algemeen lagere gehalten dan de gaschromatografische- of de röntgenfluorescentie methode.

Dit is als volgt te verklaren. Via de elektro-chemische methode worden activiteiten gemeten dus alleen ionen. Via de neutronenactiveringsanalyse en via de gaschromatografische methode wordt het totale bromide gehalte van de oplossing gemeten. Als dus bromide aanwezig is in de oplossing die nog gebonden is, dan wordt dit wel bepaald via een totaal bepaling, maar niet via een activiteitsmeting.

9. Ionensterkte.

De gemeten activiteit is gelijk aan de activiteitsfactor x de concentratie
 $Br = (Br) \cdot f_{Br}$

Verdere gegevens over de theorie zijn te vinden in de literatuur (lit. 7). De activiteitsfactor, f_{Br} is afhankelijk van de totale ionensterkte van de te meten oplossing. Hieruit volgt dat de totale ionensterkte van monsters zowel als standaarden ongeveer gelijk moet zijn. Zowel aan de 1 : 2 grondextracten als aan de watermonsters voegen we 0,2 ml 12,5% HNO_3 toe. De pH van alle monsters is dan ongeveer 3, tevens wordt op deze manier de ionensterkte op hetzelfde niveau gebracht. We kunnen de ionensterkte van het 1 : 2 volume extract evenals die van pers- en verzadigingsextracten ongeveer berekenen via de formule.
ionensterkte = 0,0163 EC - 0,002

Na toevoegen van HNO_3 is de EC gemiddeld 7 geworden.

De ionensterkte is $0,0163 \times 7 - 0,002 = \pm 11$ mmho/cm bij $25^\circ C$.

De gemiddelde ionensterkte in het 1 : 2 extract is 0,04 M.

De ionensterkte van de monsters is ruim verdubbeld en voor alle monsters ongeveer gelijk, zodat de invloed van de ionensterkte op de meting niet van betekenis is. In een eerder verschenen verslag (lit. 21) staat ook een proefje vermeld. Hierbij worden de metingen in 1 : 2 extracten met gedemineraliseerd water vergeleken met metingen in 1 : 2 extracten, waarbij inplaats van gedemineraliseerd water een K_2SO_4 oplossing is gebruikt als extractiemiddel.

Uit de resultaten hiervan blijkt ook dat de toevoeging van HNO_3 voldoende is.

10. De nauwkeurigheid van de elektro chemische bepaling.

De gevoeligheid van de meetelektrode en de referentie elektrode is ongeveer gelijk. Er wordt een bepalingfout van ± 2 % aangegeven voor de "Orion" meetelektrode. Voor de "Corning" referentie elektrode staat dit niet exact aangegeven. De bereikbare afleesnauwkeurigheid van de "Corning" digitale mV meter is 1 mV. De fout die daardoor kan ontstaan is gemiddeld 4%. Via een standaardcurve worden de bromide gehalten afgelzen. De afleesfout is ± 2 %.

De bepalingfout die ontstaat door de chloride-bepaling en de bepaling van de correctiefactor voor chloride kan maximaal op 1% geschat worden. De bepalingfout wordt in totaal geschat op 10%.

De dupliceerbaarheid van de elektro-chemische bromide bepaling is berekend nadat een verzameling van 147 grondmonsters in duplo is gemeten.

De analyseresultaten van deze grondmonsters zijn opgenomen als bijlage nr.3.

Bij de berekening van de dupliceerbaarheid is gevonden $s = 0,23$ mg/l of $s = 2,88$ umol/l. v.c. = 7,03%. De gevonden standaardafwijking en variatiecoëfficiënt zijn voldoende laag, zodat we kunnen concluderen dat de dupliceerbaarheid van de bromide bepaling met behulp van de ion-elektieve goed is. De bromide gehalten

mogen maximaal in een decimaal na de komma worden opgegeven als het gehalte in mg/l wordt opgegeven. Als er $\mu\text{mol/l}$ wordt opgegeven moeten de bromide gehalten worden afgerond op hele getallen.

11. Enige bromide gehalten.

Hieronder zijn enige bromide gehalten gegeven, verkregen uit enkele proeven die uitgevoerd werden in de omgeving van Naaldwijk.

Deze bromide gehalten zijn dus gevonden op tuindersbedrijven waar de produkten geteeld worden in kassen.

grond, voor het gassen met CH_3Br	0,7 - 4,5 mg Br per liter 1 : 2 extract
grond, na het gassen met CH_3Br	9,0 - 47,0 mg Br per liter 1 : 2 extract
grond, na het spoelen	1,0 - 5,0 mg Br per liter 1 : 2 extract
gietwater	2,0 - 8,0 mg Br per liter
drainwater	17,0 - 80,0 mg Br per liter

Deze bromide gehalten geven een globale indruk van de cijfers die beschikbaar waren. Afwijkingen kunnen zeker voorkomen.

12. Samenvatting.

De bromide bepaling in watermonsters en 1 : 2 extracten met gedemineraliseerd water kan met behulp van de ion-selektieve elektrode redelijk snel worden uitgevoerd. Er is een lineair verband gevonden tussen de bromide concentratie van de standaardreeks en de afgelezen mV van 0,5 - 10,0 mg Br^-/l .

De responsietijd is ongeveer een minuut.

Wat betreft de ionensterkte lijkt het toevoegen van HNO_3 te voldoen.

Chloride geeft een positieve storing bij de bromide bepaling.

De grootte van deze storing wordt bepaald door de chloride/bromide verhouding in het monster.

Het blijkt mogelijk via een correctiefactor het bromidegehalte, dat via de elektro-chemische methode wordt gevonden, te corrigeren voor de chloride storing.

We vonden een redelijke overeenkomst tussen de bromide gehalten, die gevonden zijn via de elektro-chemische methode en via andere bepalingsmethodieken:

elektr.chem. (x) - gaschromatografie (y) $y = 0,84 x + 0,62$ $r = 0,9795$

elektr. chem. (x) - röntgenfluorescentie (y) $y = 1,06 x - 0,25$ $r = 0,9976$

elektr. chem. (x) - colorimetrisch (y) $y = 0,92 x + 0,09$ $r = 0,9938$

Voor de elektro-chemische bepaling is de standaardafwijking tussen de duplo's voldoende laag.

Literatuur:

1. Abdalla, N.A., and B. Lear, 1975. Determination of inorganic bromide in soils and plant tissues with a bromide selective ion-electrode. *Commun Soil Science Plant Analysis*, 6 : 489 - 494.
2. Anonymus, 1971. Ion Exchange resins. B.D.H. st. edition : 93 p.p.
3. Booster, P., 1972. Statistische methoden voor het laboratorium. Agon Elsevier Amsterdam : 161 p.p.
4. Cauwenberge, P. van and L.A. Gordts., 1977. X. Ray fluorescence spectroscopie determination of Br⁻ residues in crops after soil treatment by methylbromide. *J. Agric. Food Chem.*: 1000 - 1002.
5. Chisholm, R.D., and L. Koblitsky, 1943. A. modification of the ethanolamine hydrolysis method for determination of methylbromide. *Industrial and Engineering Chem.*, 16 - 538.
6. Coosemans, J. and C. van Assche, 1977. Influence of organ differentiation on the bromide concentration in tomatoes and strawberries. *Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent* 42/2 : 1719 - 1728.
7. Camman, K., 1973. *Das Arbeiten mit ionenselektiven elektroden*. Springer-Berlin; 226 p.p.
8. Coosemans, J., and C. van Assche, 1978. Influence of chloride and nitrate fertilization on bromide residue in lettuce after soil disinfection with methylbromide or bromochlor. *Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent* 43/2 : 1243 - 1249.
9. Daelemans, A. and H. Siebering, 1977. Distribution of methyl bromide over the phases in soil. *Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent*, 42/2 : 1729 - 1738.
10. Daelemans, A., 1978. Het gedrag van methylbromide in de bodem en de opname van bromide uit ontsmette gronden. *Proefschrift* 182 p.p.
11. Drosihn, U.G., 1967. Untersuchungen über das physikalische und chemische Verhalten von methylbromid als bodenentseugungsmittel. *Dissertation* 58 p.p.
12. Fishman, M.J., and M.W. Skougstad, 1963. Indirect spectrophotometric determination of traces of bromide in water. *Anal. Chem.* 35 : 146 - 149.
13. Getzendaner, M.E., 1975. A. review of bromine determination in foods. *Journal of the A.O.A.C.*, 58: 711 - 716.
14. Greve, P.A., and W.B.F. Grevenstuk, 1976. Optimization studies on the determination of bromide residues in lettuce. *Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent*, 41/2 : 1371 - 1381.
15. Hague, N.G., and U. Sood, 1963. Soil sterilization with methyl bromide to control soil nematodes. *Plant pathology*, 12 : 88 - 90.
16. Banks, J.H., and M. Desmarchelier, and J.A. Elek, 1967. Determination of bromide ion content of cereals and other foodstuffs by specific ion electrode. *Pestic Sci.* 7 : 595 - 603.

17. Kempton, R.J., and G.A. Maw, 1969. The behaviour of methyl bromide in plants and soils Glasshouse Crops. Res. Inst. Annu. Rep.: 78 - 80.
18. Lewis, S.F., 1945 Methyl bromide as a fumigant. Determination in air. Journ. Soc. Chem. Ind.: 57 - 61.
19. Martin, J.P., G.K. Helmkamp, and J.O. Ervin, Effect of bromide from a soil fumigant and from Ca Br_2 on growth and chemical composition of citrus plants. Soil Sci. Soc. Am. Proc. : 209 - 212.
20. Mertens, J. 1978. De grondige studie van ion-selektieve elektrodes en hun toepassingen in automatische systemen. Proefschrift 182 p.p.
21. Meijer- de Koning, H.M.C., en P.A. van Dijk, 1978. Een voorlopig verslag van de bromide bepaling met de ion-selektieve elektrode in grondextracten. Proefst. Gr. Fruitt. Gl. Naaldw. int. rapp. 25 : 13 p.p.
22. Mc. Elfresh, M., 1978. An ion-specific electrode analysis of fluoride in potato tops using an ion-exchange pretreatment. J. Agric. Food. Chem., Vol 1 : 276 - 277.
23. Mulders, E.J., en J.J.P. Bogaards, 1976. Het gehalte aan broom in gedroogde sla bepaald volgens drie verschillende analysemethoden. Centr. inst. voor voedingsonderz. T.N.O. Zeist : 3 p.p.
24. Onken, A.B., R.S. Hargrove, C.W. Wendt, and O.C. Wilke. The use of a specific ion electrode for determination of bromide in soils. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc., Vol 39 : 1223 - 1225.
25. Anonymus, 1977. Instruction manual halide electrodes, model 94 - 17, model 94 - 35, model 94 - 53, model 6 - 17. Orion Res. Inc. Cambridge. Massachusetts : 28 p.p.
26. Anonymus, 1976. Sephadex ion exchangers. A. guide to ion exchange chromatography. Ed. Pharm. Fine. Chem. : 46 p.p.
27. Pohl, A., 1955. Zur photometrischen Bestimmung von Brom als Tetrabromfluoresceïn. Aus dem Laboratorium der Allgemeinen Elektrizitäts- Gesellschaft, A.E.G. Belecke/Möhn : 69 - 73.
28. Poser, S., W. Poser, and B. Müller - Oerlinghausen, 1974. Use of bromide electrodes for rapid screening of elevated bromide concentration in biological fluids. Z. Kleir. Chem. Klin. Biochem. 12 : 350 - 351.
29. Römpf. H., 1972 Chemie Lexikon Franck'sch Verlaghandlung, Stuttgart, Vol 1, 7 : 427 - 429.
30. Russell, J., 1974 Determination of fumigants. Part XVIII. Determination of low concentrations of methyl bromide J.S.C.I. 66 : 22 - 26.
31. Shrader, S.A., A.W. Beshgetoor, and V.A. Stenger, 1942. Determination of total and inorganic bromide in foods fumigated with methyl bromide. Ind. Engin. Chem. 16 : 1 - 4.
32. Stenger, V.A., S.A. Shrader, and A.W. Beshgetoor, 1939. Analytical methods for methyl bromide. Ind. Engin. Chem. Anal. edition 11 : 121 - 123.

33. Saffigna, P.G., D.R. Keeney and L.L. Hendrickson, 1976. Halide analysis in soil with a chloride titrator and a bromide electrode. Commun. In Soil Science and Plant Analysis, 7 : 691 - 699.
34. Stout. P.R., and C.M. Johnson, Chlorine and Bromine, University of California, Davis and Berkeley, California : 1224 - 1234.
35. Schouwenburg, J. Ch. van, 1959, De bruikbaarheid van noriet als klaringsmiddel bij grond- en gewasonderzoek. Chem. weekbl. 55 : 438 - 440.
36. Anonymus, 1965. Standaard methods for the examination of water and waste water. Public. Off. Am. Public. Health. Ass. 12 : 66 - 67.
37. Sonneveld, C., and J. v.d. Ende, Soil analysis by means of a 1 : 2 volume extract. Proefst. Gr. Fruitt. Glas. Naaldw. no. 163.
38. Vos, R.H. de, en J.J.L. Willems, 1973. Het gehalte aan broom in sla bepaald volgens drie verschillende analysemethoden. Centr. Inst. Voedingsonderz. T.N.O. Zeist. rapp. R4150 : 6 p.p.
39. Wambeke, E., van, A. Vanachter & C. van Assche, 1978. Rapid bromide residue estimation in fresh lettuce by the conway micro-diffusion method. Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent, 43/2 : 1239 - 1242.
40. Welcher, F.J., 1955. Organic analytical reagents. Verlag D. van Nostrand Co., Princetorez New Jersey 4.
41. Gollop Z. Semi micro analytical method for the determination of Br in natural materials. Agric. Departm. Israël.

Uitvoering van de analyse.

Voeg aan twee volumedelen gedemineraliseerd water een volumedeel verkruimelde veldvochtige grond toe. Het mengsel gedurende 20 minuten krachtig mechanisch schudden op stand 60 t/minuut.

Hierna filtreren over Schut VF 215 (ook alle grond op het filter brengen).

Het filtraat opvangen in potten van 100 ml (van de chloorbepaling).

Van het filtraat zowel als de standaarden 20 ml afpipetteren in potten van 100 ml en 0,2 ml 12,5% HNO_3 toevoegen. Ook van watermonsters 20 ml afpipetteren.

De elektrometer moet ingesteld zijn : anion, monovalent, gemiddelde temperatuur, mV en operate. Zorg dat standaarden zowel als monsters dezelfde temperatuur hebben. Meet nu eerst de standaardlijn, dan alle monsters en na afloop nogmaals de standaardlijn. Elke meting duurt \pm 1 minuut, maar de laagste standaard en erg lage monsters hebben meer tijd nodig.

De ijkcurve wordt uitgezet op enkel-logaritmisch papier, waar op de mm verdeling de mV waarden worden uitgezet en op de logaritmische verdeling de concentratie waarden.

Berekening van de uitkomsten.

De via de ijkcurve verkregen resultaten staan, direkt in mg Br/l in het watermonster of het 1 : 2 extract.

De resultaten worden daarna gecorrigeerd voor de chloride storing. Deze faktor is afhankelijk van de gebruikte elektrode.

Na jan. 1980 ppm Br x Cl^- correctie x $\frac{1000}{79,909}$ = $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$

Bijlage 2.

Chloride bepaling.

Apparatuur:

erlenmeyers, 50 ml.

buret, bruin, 25 ml met verdeling in 0,01 ml.

kipfer, 1 ml.

Reagentia:

HNO₃: 65% p.a.

Hg(NO₃)₂, mercurinitraat 0,0100 n.p.a.

10,82 g rood HgO, oplossen in een mengsel van 12 ml HNO₃ 65% en ca. 70 ml gedemineraliseerd water; dit

mengsel aanvullen met gedemineraliseerd water tot 10 l.

De pH is 2,2. Deze oplossing wordt gesteld met 25,0 ml NaCl oplossing, die per 1,0 liter gedemineraliseerd water ca. 300 mg NaCl, p.a., gedroogd gedurende 1 uur bij 300°C, bevat.

NaCl: p.a.

HNO₃: 0,2; p.a.

23 ml 65% HNO₃ aanvullen tot 1,5 liter met gedemineraliseerd water.

Mengindicator, voorraadoplossing:

5,0 g diphenylcarbazon, gekr. chem.z%, oplossen in 500 ml gedemineraliseerd alcohol 96%. Deze indicator lost langzaam op.

Wegzetten op een warme plaats!

0,25 g broomphenolblauw, gekr., chem.,z., oplossen in 500 ml ^{natureerde} gedemineraliseerde alcohol 96%. Deze indikator lost langzaam op. Wegzetten op een warme plaats!

Beide indicatoroplossingen, na oplossen, samen voegen.

Mengindicator, gebruikoplossing.

Gelijke volumina voorraadoplossing mengindicator, HNO₃ 0,2 n en gedemineraliseerd water mengen. Het mengsel na uitvlokken filtreren.

Uitvoering van analyse.

Van de pers- en verzadigingsextracten, 1 : 2 extracten en watermonsters 5,0 ml afpipetteren in een erlemeijer van 50 ml.

Nu toevoegen, 1 ml mengindicator (gebruikoplossing) en eventueel juist zoveel druppels 0,2 n HNO₃ tot geel (pH 3,6).

Titreeren met kwiknitraat tot licht violet. Buret aflezen in 0,01 ml.

Bij elke serie bepalingen van 25 monsters worden twee blanco's (25 ml gede-mineraliseerd water) meegenomen.

Berekening van de uitkomsten.

(getitreerde ml $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ - blanco) x titer x $\frac{1000}{x}$ = mmol Cl per liter.
x = ml gepipetteerd.

Resultaten opgeven in twee decimalen.

Bijlage 3.

Dupliceerbaarheid van de elektro-chemische bepaling.

Lab.nr.	mg Br/l l : 2 extract enkelv.	duplo.	lab.nr.	mg Br/l l : 2 extract enkelv.	duplo.
7903060	5,0	5,2	7903101	1,8	1,9
7903061	4,6	5,2	7903102	3,0	3,1
7903062	3,7	3,7	7903103	3,1	3,2
7903063	3,3	3,3	7903104	3,1	3,2
7903064	3,3	3,4	7903105	1,4	1,6
7903065	3,2	3,3	7903106	3,4	3,6
7903066	3,9	3,9	7903107	1,8	2,2
7903067	3,1	3,2	7903108	4,8	4,8
			7903126	5,9	5,9
7903069	1,4	1,6	7903127	3,2	2,9
7903070	3,3	3,3	7903128	3,8	4,0
7903071	3,3	3,4	7903129	0,8	0,7
7903072	3,7	4,2	7903130	0,6	0,6
7903073	5,6	6,2	7903132	1,4	1,4
7903074	3,1	3,2	7903133	1,6	1,8
7903086	1,4	1,3	7903134	4,4	4,4
7903087	2,1	2,0	7903136	1,0	1,0
7903088	5,8	5,4	7903137	0,6	0,5
7903089	3,0	2,8	7903138	0,6	0,6
7903090	2,2	2,2	7903139	4,0	4,0
7903091	3,7	3,4	7903140	2,2	2,3
7903092	2,1	2,1	7903141	3,1	2,8
7903093	3,0	3,1	7903143	1,1	1,2
7903094	11,8	11,7	7903146	2,0	2,0
7903095	2,6	2,5	7903147	1,7	1,7
7903096	2,6	2,6	7903148	1,4	1,2
7903097	3,6	3,6	7903149	2,2	2,1
7903098	3,0	3,0	7903150	3,5	3,4
7903099	6,9	6,9	7903152	2,1	2,0
7903100	3,4	3,4	7903153	2,4	2,4

Lab.nr.	mg Br/l l : 2 extract enkeltv.	duplo.	Lab.nr.	mg Br/l l : 2 extract enkeltv.	duplo.
7903154	4,6	4,4	7903196	2,5	2,4
7903155	7,7	7,0	7903197	2,8	2,7
7903156	1,4	1,4	7903198	1,2	1,1
7903160	2,9	2,8	7903199	5,1	4,9
7903161	2,7	2,8	7903200	2,4	2,2
7903162	1,9	2,3	7903201	2,1	2,0
7903163	2,0	2,0	7903202	0,9	0,7
7903164	3,8	3,6	7903203	4,0	4,0
7903165	5,5	6,2	7903204	2,1	2,1
7903170	0,5	0,5	7903205	2,0	2,0
7903171	1,0	1,0	7903206	1,3	1,2
7903172	2,4	2,5	7903207	6,6	6,3
7903173	3,8	3,9	7903208	1,3	1,2
7903174	3,8	3,9	7903209	1,3	1,2
7903175	5,0	4,4	7903211	0,7	0,6
7903176	2,3	2,4	7903212	1,0	1,0
7903177	3,6	3,6	7903213	6,0	6,9
7903178	3,4	3,6	7903214	2,2	2,3
7903179	1,6	1,6	7903216	3,0	3,1
7903180	2,7	3,1	7903217	2,4	2,5
7903181	2,0	1,8	7903218	3,4	3,2
7903182	2,9	2,9	7903219	3,8	4,0
7903183	11,1	11,1	7903220	3,1	3,2
7903184	1,8	1,8	7903221	1,8	1,9
7903187	0,6	0,5	7903222	1,7	1,7
7903189	0,5	0,5	7903224	5,0	5,0
7903190	1,0	0,9	7903225	2,6	2,6
7903191	1,4	1,3	7903226	1,6	1,0
7903192	6,3	5,8	7903227	0,8	0,9
7903193	2,7	2,6	7903228	3,2	3,2
7903194	2,3	2,2	7903231	1,2	1,3
7903195	3,4	3,2	7903232	1,9	2,1

Lab.nr.	mg Br/l 1 : 2 extract enkelv.	duplo.
7903233	4,8	5,0
7903234	7,2	8,2
7903235	2,6	2,9
7903236	2,0	2,2
7903237	3,0	3,8
7903238	21,0	21,2
7903239	4,8	5,4
7903240	2,6	3,0
7903241	1,9	2,1
7903242	2,9	3,3
7903243	3,3	3,6
7903244	2,7	2,9
7903245	6,1	7,5
7903246	1,4	1,6
7903247	2,9	2,9
7903248	10,0	11,8
7903249	3,9	4,2
7903250	2,2	2,2
7903251	1,4	1,6
7903252	1,4	1,5
7903253	4,6	5,4
7903254	2,1	2,1
7903255	3,2	3,8
7903256	8,5	8,9

Bijlage 4.

Berekening Cl-storing.

Concentratie meetion: C_m

waardigheid meetion: Z_m

Concentratie stoorion: C_s

waardigheid stoorion: Z_s

1e meting 0,1 M K Br $E_1 = - 108 \text{ mV}$ ($C_{m_1} = 0,1$ $C_{s_1} = 0$)

2e meting 0,1 M K Cl $E_2 = + 47 \text{ mV}$ ($C_{m_2} = 0$ $C_{s_2} = 0,1$)

$I = 0,1$ $f_{Br} = f_{Cl} = 0,76$ $Z_m = Z_s = 1$

$$E_1 - E_2 = - 59,16 \log \left\{ f_{Cm_1} + K (f_{Cs_1})^{Z_m/Z_s} \right\} + 59,16 \log \left\{ f_{Cm_2} + K (f_{Cs_2})^{Z_m/Z_s} \right\}$$

$$E_1 - E_2 = 59,16 \log \frac{f_{Cm_2} + K (f_{Cs_2})^{Z_m/Z_s}}{f_{Cm_1} + K (f_{Cs_1})^{Z_m/Z_s}}$$

- 155 = 59,16 log K

$\frac{155}{59,16} = \log K$

log K = -2,60067

$K = 2,51 \times 10^{-3}$

Cl^- stoort de concentratie $Cl^- \cdot \frac{1}{K} = 398 \times$ zo groot is als de concentratie Br^- in de oplossing.

Bijlage 5.

De chloride correctiefactor.

mg Br ⁻ /l	1,2 mmol Cl ⁻ /l		2,4mmol Cl ⁻ /l		3,6mmol Cl ⁻ /l		4,8mmol Cl ⁻ /l		6,0mmol Cl ⁻ /l		7,2mmol Cl ⁻ /l	
	Br _{gem}	Br _{th}	Br _{gem}	Br _{th}	Br _{gem}	Br _{th}	Br _{gem}	Br _{th}	Br _{gem}	Br _{th}	Br _{gem}	Br _{th}
0,5	0,79	0,67	0,85	0,53	1,23	0,69	1,38	0,64	1,50	0,56	1,96	0,80
1,0	1,19	1,05	1,45	1,11	1,58	1,03	1,70	0,95	2,00	1,04	2,30	1,13
1,5	1,66	1,51	1,78	1,42	1,86	1,30	2,17	1,40	2,45	1,47	2,71	1,52
2,0	2,22	2,05	2,37	1,99	2,38	1,80	2,66	1,87	2,89	1,90	3,32	2,11
2,5	2,73	2,54	2,92	2,52	3,05	2,45	3,26	2,45	3,40	2,39	3,75	2,53
3,0	3,23	3,02	3,58	3,16	3,60	2,98	3,84	3,01	4,00	2,97	4,41	3,16
3,5	3,65	3,42	4,06	3,62	4,25	3,61	4,34	3,49	4,52	3,47	4,98	3,71
4,0	4,31	4,06	4,23	3,79	4,62	3,96	4,91	4,04	4,91	3,85	5,40	4,12
4,5	4,69	4,43	4,98	4,51	5,23	4,55	5,32	4,44	5,55	4,46	5,86	4,56
5,0	5,09	4,82	5,41	4,93	5,92	5,22	6,02	5,12	6,02	4,92	6,35	5,03
6,0	6,26	5,94	6,65	6,12	6,98	6,24	6,80	5,87	6,80	5,67	7,17	5,83
7,0	7,39	7,03	7,53	6,97	7,90	7,13	8,01	7,03	8,01	6,84	8,79	7,39
8,0	8,03	7,65	8,52	7,93	8,94	8,13	9,05	8,04	9,05	7,84	9,93	8,49
9,0	9,10	8,68	9,64	9,01	10,12	9,27	9,82	8,78	10,23	8,98	10,77	9,30
10,0	10,30	9,84	10,64	9,80	11,00	10,12	10,66	9,59	11,10	9,82	11,68	10,18
15,0	15,59	14,94	15,80	14,95	15,95	14,89	16,03	14,77	16,03	14,57	16,16	14,50
20,0	20,84	20,01	21,98	20,91	22,20	20,92	21,33	19,88	21,33	19,68	21,47	19,62

De formule voor de Cl⁻ correctie is berekend op de wiskundige afdeling en luidt:

$$Br_{th} = 0,9646 Br_{gem} - 0,1661 Cl^{-} + 0,1052 \quad r = 0,9991$$

Br_{th} = mg Br⁻/l na correctie

Br_{gem} = mg Br/l voor correctie

CL = meq Cl⁻/l = mmol Cl⁻/l in de oplossing

$$Na \text{ jan. } 1980 \text{ } Br_{th} \times \frac{1000}{79,909} = \text{ } \mu\text{mol Br}^{-}/l$$