

2

Bibliotheek  
Proefstation  
Naaldwijk

$\frac{A}{2}$   
B  
50

TION VOOR DE GROENTEN- EN FRUITTEELT ONDER GLAS TE NAALDWIJK.

256

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

De Mg-bepaling bij quickservice-  
grondonderzoek.

door: S.S. de Bes  
P.A. den Dekker

Naaldwijk, mei 1974.

222 1400

De magnesiumbepaling bij het "quickservice"-grondonderzoek.

Inhoud:	Pagina:
Inleiding	1
onderzoek	1
Samenvatting	4
Literatuur	5
Bijlagen (1 en 2)	

Researchlab

mei 1974

S.S. de Bes

P.A. den Dekker.

De magnesiumbepaling bij het "quickservice"-grondonderzoek.

Inleiding:

Door de invoering van het 1:1½- en het 1:2 volume-extract bij het routinegrondonderzoek ontstond de behoefte aan enkele modificaties van het magnesiumvoorschrift ten opzichte van het magnesiumvoorschrift voor het 1:5 extract (bijlage 1).

Als belangrijkste wensen kunnen worden genoemd:

1e het voorkomen van tijdrovende verdunningen, omdat de Mg-gehalten in de volume-extracten beduidend hoger liggen dan in de gewichtsextracten.

2e de toegenomen storingen weer onderdrukken.

3e de totale analysetijd is voor optimaal quickservice eigenlijk te lang, voornamelijk bij het uitvoeren van triplo-analyses doet dit bezwaar zich gelden.

Voor al deze bezwaren werd getracht een oplossing te zoeken met behoud van nauwkeurigheid. De resultaten van het onderzoek worden in dit verslag besproken.

Onderzoek:

De magnesiumgehalten in het 1:2 volume-extract liggen volgens Sonneveld (1) ongeveer 2 à 4 maal hoger dan in het 1:5 gewichtsextract. Voor het 1:1½ volume-extract geldt volgens Sonneveld en Van Dijk (2) dat de Mg-gehalten 2 à 5 maal hoger liggen dan het 1:25 extract. Dit feit veroorzaakt op het routinelaboratorium veel overlast door de noodzakelijke verdunningen.

Daarom werd door het routinelaboratorium de standaardreeks gebracht tot 80 ppm Mg, waarvan 0.2 ml werd voorgelegd in plaats van 0.5 ml van een standaardreeks tot 40 ppm Mg. Hierdoor werd het dus mogelijk om gehalten tot 80 ppm Mg (= 6.58 mval Mg per liter) rechtstreeks te bepalen.

Dat deze handelswijze de bepaling niet nauwkeuriger maakt blijkt uit figuur 1, waarin ijkcurven zijn geconstrueerd op bovengenoemde wijze. De verschillen tussen beide ijkcurven zijn als volgt uit te drukken:

Kurve A: 80 ppm Mg = 6.58 mval Mg per liter geeft een absorptie:  
+ 0.360 dit is per absorptie-eenheid  $\frac{0.001}{0.360} \times 6.58 = 0.018$   
mval Mg per liter.

Kurve B: 40 ppm Mg = 3.29 mval Mg per liter geeft een absorptie:

Figure 1: Uk curves

a) 0-80 ppm Mg (a.s.m)

b) 0-40 ppm Mg (a.s.m)

B

A

80 ppm Mg

70

60

50

40

30

20

10

0

→ Abs.

0.000

0.005

0.010

0.015

0.020

0.025

+ 0.460 dit is per absorptie-eenheid  $\frac{0.001}{0.460} \times 3.29 = 0.007$   
mval Mg per liter.

Indien we de afleesnauwkeurigheid van de colorimeter schatten op 2 absorptie-eenheden, dan komen we op een geschatte bepaling-nauwkeurigheid van ca 0.037 mval Mg per liter, hetgeen als redelijk moet worden beschouwd.

Dit cijfer stemt vrijwel overeen met de bepalingnauwkeurigheid van de AA-methode voor gehalten tot 8.2 mval Mg per liter, bij een 50-voudige verdunning wat werd gevonden door De Bes en Van Dijk (3). Derhalve kan hieruit worden gekonkludeerd, dat mits het automatisch verdunnen van de extracten is te realiseren, dat de AA-techniek bepaalde voordelen kan bieden voor het quickservice-onderzoek.

De verminderde lineairiteit van de ijkkurve werd eveneens door het routinelaboratorium zelf opgelost. In oktober 1972 werd na een onderzoek van De Bes en Den Dekker (4) een besparing van 90% in het gebruik van EGTA voor de compensatie-oplossing ingevoerd, dit bleek voor de volume-extracten niet haalbaar, daar ook de calciumconcentratie veel hoger ligt. Voor hogere Mg-gehalten werden te hoge waarden gevonden.

Door weer 25 gram EGTA per liter compensatie-oplossing te gebruiken werd de Ca-storing weer goeddeels teruggedrongen.

Betreffende de totale analysetijd werd een nader onderzoek ingesteld. Volgens Hall, Gray en Flynn (5) kan een snelle kleurontwikkeling van het magnesium-titaangeelcomplex plaatsvinden, indien men een gebufferde oplossing van lithiumhydroxyde-glycine gebruikt in plaats van natronloog voor de ontwikkeling van het complex. Nagegaan werd op welke wijze en met zo weinig mogelijk ingrepen deze buffer kon worden toegepast in ons voorschrift.

Allereerst werd een standaardreeks ontwikkeld volgens het voorschrift in bijlage 1 echter in plaats van 2 ml NaOH 2.5 N werd toegevoegd 2.5 ml buffer welke 0.1 molair was aan LiOH en 0.01 molair aan glycine. Er bleek in het geheel geen kleuring te ontstaan. Dit bleek een pH-kwestie te zijn. Gevonden werd namelijk pH 10.5, terwijl de pH in de eindoplossing niet lager dan 12.2 mag zijn.

Een meer geconcentreerde buffer gaf weliswaar binnen 5 minuten een ijkkurve te zien welke vrijwel indentiek was met kurve A uit figuur 1, echter na 15 minuten bleken de meetoplossingen troebel te zijn, zodat de metingen niet goed konden worden uitgevoerd.

De oorzaak van deze troebeling kan één van de componenten van het mengreagens zijn. Daarom werd getracht glycine-polyvinylalkohol als colloïdbeschermers te vervangen door gelatine hetgeen eveneens volgens Hall e.a.(5), de gevoeligheid van de bepaling zou verhogen. Bij het bereiden van het mengreagens bleek reeds dat het zondermeer vervangen van glycine-polyvinylalkohol door gelatine niet mogelijk is omdat na toevoeging van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  direkt een neerslag ontstond.

Daar kaliumbifosfaat wordt toegevoegd teneinde een overmaat fosfaat in de meetoplossingen te hebben, betekent weglating hiervan tevens het invoeren van een fosfaat storing. Daar er ook in de volume-extracten belangrijke hoeveelheden fosfaat aanwezig zijn, is deze ingreep niet verantwoord. Bovendien bleek ook, dat zonder kaliumbifosfaat het mengreagens langzaam troebel werd.

Derhalve werd afgezien van verder onderzoek naar toepassing van lithiumhydroxyde, daar de ingrepen in het voorschrift hiervoor zo grondig zouden worden dat de betrouwbaarheid van de bepaling op losse schroeven zou komen te staan. Dat Hall e.a. wel met succes lithiumhydroxyde gebruiken kunnen, wordt verklaard uit het feit dat hij waarschijnlijk buitengronden analyseerde en bovendien hierbij een ander extractiemiddel gebruikte (1:10 0.025 N  $\text{CaCl}_2$ ) en tevens een geheel andere compensatie-oplossing.

Vervolgens werd nagegaan of het mogelijk is de analysetijd te bekorten, uitgaande van het voorschrift uit bijlage 1.

Een onderzoek werd ingesteld naar de tijd van kleurontwikkeling. Na het doseren werden de monsters gemeten na: 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60 en 120 minuten.

Resultaten hiervan in tabel 1 waarin de gemiddelde absorpties ten opzichte van 0 ppm Mg worden gegeven van duplowaarnemingen.

Tevens wordt vermeld de absorptie van de blanco ten opzichte van gedemineraliseerd  $\text{H}_2\text{O}$ .

ppm Mg.	absorpties na t minuten.							
	0	5	10	15	30	45	60	120
0	0.002	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000
10	0.059	0.050	0.044	0.041	0.051	0.047	0.048	0.048
20	0.105	0.098	0.086	0.081	0.094	0.090	0.094	0.092
30	0.146	0.137	0.125	0.124	0.134	0.130	0.134	0.136
40	0.198	0.182	0.174	0.176	0.186	0.188	0.188	0.188



ppm Mg.	absorpties na t minuten.							
	0	5	10	15	30	45	60	120
60	0.284	0.283	0.260	0.260	0.274	0.274	0.268	0.274
80	0.370	0.356	0.336	0.342	0.339	0.359	0.355	0.357
blanco t.o.v. H <sub>2</sub> O	0.845	0.850	0.880	0.880	0.870	0.875	0.880	0.895

Tabel 1: De invloed van de wachttijd na doseren bij de Mg-bepaling met behulp van titaangeel.

Uit tabel 1 blijkt dat de absorpties direkt na het doseren het hoogst liggen, daarna nemen bij toenemende wachttijd de absorpties af, echter na 30 minuten worden weer hogere absorpties gevonden welke dan ook tot na 2 uur vrijwel stabiel blijven. Hieruit kan men konkluderen dat het meten van de absorptie kan plaatsvinden na 30 minuten vanaf het tijdstip van doseren.

Wanneer men echter door middel van automatisering ervoor kan zorgen dat de tijd tussen doseren en meten voor elk monster dezelfde is, dan kan meting ook direkt na het doseren plaatsvinden!

#### Samenvatting:

Teneinde optimaal quickservice-onderzoek te kunnen uitvoeren in de volume-extracten werd het magnesiumvoorschrift zoals gebruikt bij het routinelaboratorium voor de diverse gewichtsextracten op diverse plaatsen aangepast namelijk:

1e in plaats van 0.5 ml extract werd nu 0.2 ml extract voorgelegd.

2e hierdoor werd de standaardreeks gebracht van 0-40 ppm Mg op 0-80 ppm Mg (ofwel 0-6.58 mval Mg per liter).

3e de hoeveelheid EGTA in de compensatie-oplossing werd gebracht op 25 gram per liter.

4e de wachttijd tussen het doseren van de loog en het meten van de absorpties werd teruggebracht van 1 uur tot 30 minuten.

Een en ander werd in het voorschrift gewijzigd en is als bijlage 2 in dit verslag opgenomen.

Researchlab

mei 1974

S.S. de Bes.

Literatuur:

- 1 Sonneveld C; Grondonderzoek op basis van het 1:2 volume-extract. 1970
- 2 Sonneveld C. en Van Dijk P.A.; Grondonderzoek op basis van het 1:1½ volume-extract. 1972
- 3 De Bes S.S. en Van Dijk P.A.; De bepaling van magnesium door middel van atomaire absorptie in grond- gewas- en watermonsters. 1972
- 4 De Bes S.S. en Den Dekker P.A.; Beperking van EGTA-verbruik bij de magnesiumbepaling met behulp van titaangeel. 1972
- 5 Hall R.J, Gray G.A. en Flynn L.R.; Observations on the use of titaan yellow for the determination of magnesium with special reference to soil extracts.  
Analyst, vol 91 (1965) p. 102-112



MAGNESIUM BEPALING.Apparatuur:

potjes, 175 ml en 10 ml.

trechters, polyaethyleen,  $\phi$  15 cm.

filtreerpapier, G. Schut en Zonen, V.F. 215,  $\phi$  24 cm.

colorimeter.

schudmachine, slaglengte 5,8 cm en 160 t.p.m. voorzien van een uurwerkschakelaar.

doseerapparaat, zelfbouw grond-lab, waarmee reagens automatisch gedoseerd wordt.

Reagentia:

zoutzuur, HCl; 38 %; p.a.

zoutzuur, HCl; 2 n; p.a.:

160 ml 38 % zoutzuur aanvullen tot 1.0 l met gedemineraliseerd water.

kaliumhydroxyde, KOH; 6 n; p.a.

33,7 g kaliumhydroxyde oplossen in en aanvullen met gedemineraliseerd water tot 100 ml.

mangaansulfaatoplossing,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; p.a.:

1,54 g mangaansulfaat oplossen in 100 ml gedemineraliseerd water.

aluminiumchlorideoplossing,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; p.a.:

2,24 g aluminiumchloride oplossen in 100 ml gedemineraliseerd water.

compensatieoplossing:

Los op 2,5 g aethyleenglykol- bis (2- aminoaetyl) - N,N,N,N<sup>1,1</sup> tetra-acetaat (EGTA-purum) in zo weinig mogelijk KOH 6 n (ca. 28 ml) en neutraliseer m.b.v. een pH-meter met HCl 2 n. Voeg in deze volgorde toe: 50 ml triaethanolamine, 10 ml mangaansulfaatoplossing, 10 ml aluminiumchlorideoplossing en 37,5 ml tussenstandaardoplossing Mg 100 dpm. Breng vervolgens op 1000 ml met gedemineraliseerd water.

thiazolgeel, 0,4 %; p.a.:

2,0 g thiazolgeel "Baker" oplossen in 500 ml gedemineraliseerd water. Bewaren in bruine fles.

polyvinylalcohol, 1 %; p.a.:

1 g polyvinylalcohol "B.D.H." met kleine porties kokend gedemineraliseerd water tot totaal 100 ml vermengen. Door-koken tot alles is opgelost. De oplossing bewaren in een koelkast.

kaliumbifosfaat,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; 1.75 %; p.a.:

8.75 g kaliumbifosfaat oplossen in 500 ml gedemineraliseerd water.

thiazolgeeloplossing:

Voeg toe aan 2 delen thiazolgeel 0.40 %, 1 deel polyvinylalcohol 1 %, 5 delen kaliumbifosfaat 1.75 %, 2 delen gedemineraliseerd water en 10 delen glycerine, s.g. 1.23, chem.z. Deze oplossing is 1 dag houdbaar.

mengoplossing:

Meng 1 deel compensatieoplossing met 1 deel thiazolgeeloplossing en 1.5 deel gedemineraliseerd water.

natronloog, NaOH; 2.5 n; chem.z.

450 ml natronloog, 30-33 %, chem.z. mengen met 1550 ml gedemineraliseerd water.

hoofdstandaardoplossing; 1000 ppm magnesium.

Vul de inhoud van 1 ampul Titrisol nr. 9949 aan tot 1.0 liter met gedemineraliseerd water.

tussenstandaardoplossing; 100 ppm magnesium.

100,0 ml hoofdstandaardoplossing aanvullen tot 1.0 liter met gedemineraliseerd water.

standaardoplossingen; 0-40 ppm magnesium.

0 ppm magnesium - 0.0 ml tussenstandaard aanvullen tot 100.0 ml met gedemineraliseerd water. Bewaren in een polyaethyleen fles.

2 ppm magnesium - 2.0 ml idem

5 ppm magnesium - 5.0 ml idem

10 ppm magnesium - 10.0 ml idem

20 ppm magnesium - 20.0 ml idem

30 ppm magnesium - 30.0 ml idem

40 ppm magnesium - 40.0 ml idem

Uitvoering van de analyse:

Luchtdroge en gemalen grond en gedemineraliseerd water in de verhouding van 1 gram: 5 ml. (beide hoeveelheden op 1 % nauwkeurig) brengen in een pot van 175 ml. Het mengsel goed omzwenken en gedurende 15 minuten krachtig mechanisch schudden.

Hierna filtreren over Schut V.F. 215 (ook alle grond op het filter brengen). Van het filtraat, opgevangen in een pot van 175 ml, en van de standaardoplossingen 0.5 ml pipetteren met een half automatische pipet. Zie voor het gebruik en onderzoek van half automatische pipetten het voorschrift: Pipetten.

Van de standaardoplossingen, beginnende met de laagste concentratie, drie maal pipetteren. De eerste hoeveelheid wegwerpen; de andere hoeveelheden dienen voor het samenstellen van twee standaardreeksen. Aan de filtraten en standaarden toevoegen: (zie opmerking) 3.5 ml mengoplossing, daarna goed mengen en 2.0 ml natronloog 2.5 n.

De flesjes afsluiten en mengen door ze over de kop te schudden. Zie voor het gebruik en onderhoud van de automatische doseeropstelling het voorschrift; Pipetten. Bovendien blijkt het noodzakelijk na het vullen van de doseerflessen de gehele inhoud versneld uit de klep te laten lopen, opvangen en daarna de fles er weer mee vullen. Doseerfles, slangen en klep zijn nu met een homogene vloeistof gevuld. Na 1 uur de kleurintensiteit bepalen met de colorimeter. Metingen t.o.v. standaard 0 dpm, in een cuvet van ca. 10 mm  $\phi$ , bij 550 nm. De kleur is tenminste 3 uur constant.

Opmerking:

Zowel bij het doseren (pipetteren) van de beide oplossingen als bij het meten van de kleurintensiteit beginnen met de eerste standaardreeks, daarna de monsters en tenslotte de tweede standaardreeks in bewerking nemen.

Berekening van de uitkomsten.

De standaardreeks komt overeen met 0,0 - 1,7 - 4,1 - 8,3 - 16,6 - 24,9 en 33,2 mg MgO/100 g luchtdroge grond ( $\text{dpm} \times \frac{1 \times 40.31}{2 \times 24.31}$ ).

De via deze standaardcurve verkregen resultaten staan direct in mg MgO per 100 g luchtdroge grond. Resultaten met een decimaal opgeven.

MAGNESIUM BEPALING.

Apparatuur:

potjes, 175 ml en 10 ml.

trechters, polyaethyleen,  $\phi$  15 cm.

filtreerpapier, G. Schut en Zonen, V.F. 215,  $\phi$  24 cm.

colorimeter.

schudmachine, roterend; fabriikaat G.F.L; type 3015, voorzien van een uurwerkschakelaar.

doseerapparaat, zelfbouw grond-lab, waarmee reagens automatisch gedoseerd wordt.

Reagentia:

zoutzuur, HCl; 38 %; p.a.

zoutzuur, HCl; 2 n; p.a.:

160 ml 38 % zoutzuur aanvullen tot 1.0 l met gedemineraliseerd water.

kaliumhydroxyde, KOH; 6 n; p.a.

33,7 g kaliumhydroxyde oplossen in en aanvullen met gedemineraliseerd water tot 100 ml.

mangaansulfaatoplossing,  $MnSO_4 \cdot H_2O$ ; p.a.:

1,54 g mangaansulfaat oplossen in 100 ml gedemineraliseerd water.

aluminiumchlorideoplossing,  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ; p.a.:

2,24 g aluminiumchloride oplossen in 100 ml gedemineraliseerd water.

compensatieoplossing:

Los op 25 g aethyleenglykol- bis (2- aminoaetyl) - N,N,N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup> tetra-acetaat (EGTA-purum) in zo weinig mogelijk KOH 6 n (ca. 28 ml) en neutraliseer met behulp van een pH-meter met HCl 2 n. Voeg in deze volgorde toe: 50 ml triaethanolamine, 10 ml mangaansulfaatoplossing, 10 ml aluminiumchlorideoplossing en 37,5 ml tussenstandaardoplossing Mg 100 dpm.

Breng vervolgens op 1000 ml met gedemineraliseerd water.

thiazolgeel, 0,4 %; p.a.:

2,0 g thiazolgeel "Baker" oplossen in 500 ml gedemineraliseerd water. Bewaren in bruine fles.

polyvinylalcohol, 1 %; p.a.:

1 g polyvinylalcohol "B.D.H." met kleine porties kokend

gedemineraliseerd water tot totaal 100 ml vermengen.  
Doorkoken tot alles is opgelost. De oplossing bewaren in  
een koelkast.

kaliumbifosfaat,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; 1.75 %; p.a.:

8.75 g kaliumbifosfaat oplossen in 500 ml gedeminerali-  
seerd water.

thiazolgeeloplossing:

Voeg toe aan 2 delen thiazolgeel 0.40 %, 1 deel polyvinyl-  
alcohol 1 %, 5 delen kaliumbifosfaat 1.75 %, 2 delen ge-  
demineraliseerd water en 10 delen glycerine, s.g. 1.23,  
chem.z. Deze oplossing is 1 dag houdbaar.

mengoplossing:

Meng 1 deel compensatieoplossing met 1 deel thiazolgeel-  
oplossing en 1.5 deel gedemineraliseerd water.

natronloog, NaOH; 2.5 n; chem.z.

450 ml natronloog, 30-33 %, chem.z. mengen met 1550 ml  
gedemineraliseerd water.

hoofdstandaardoplossing: 1000 ppm magnesium.

Vul de inhoud van 1 ampul Titrisol nr. 9949 aan tot  
1.0 liter met gedemineraliseerd water.

tussenstandaardoplossing: 200 ppm magnesium.

200,0 ml hoofdstandaardoplossing aanvullen tot 1.0 liter  
met gedemineraliseerd water.

standaardoplossingen: 0-80 ppm magnesium.

0 ppm magnesium - 0.0 ml tussenstandaard aanvullen tot  
100.0 ml met gedemineraliseerd  
water. Bewaren in een poly-  
aethyleen fles.

10 ppm magnesium -	5.0 ml	idem
20 ppm magnesium -	10.0 ml	idem
30 ppm magnesium -	15.0 ml	idem
40 ppm magnesium -	20.0 ml	idem
60 ppm magnesium -	30.0 ml	idem
80 ppm magnesium -	40.0 ml	idem

Uitvoering van de analyse:

Veldvochtige grond en gedemineraliseerd water in de verhouding van  
1 volumedeel : 2 volumedelen, (beide hoeveelheden op 1% nauwkeurig)

Voor potgrond 1 volumedeel potgrond :  $1\frac{1}{2}$  volumedeel gedemineraliseerd water, brengen in een pot van 175 ml. Het mengsel goed omzwenken en gedurende 15 minuten krachtig mechanisch schudden op roterende schudmachine (stand  $\pm$  50).

Hierna filtreren over Schut V.F. 215 (ook alle grond op het filter brengen). Van het filtraat, opgevangen in een pot van 175 ml, en van de standaardoplossingen 0.2 ml pipetteren met een half automatische pipet. Zie voor gebruik en onderzoek van half automatische pipetten het voorschrift: Pipetten.

Van de standaardoplossingen, beginnende met de laagste concentratie, drie maal pipetteren. De eerste hoeveelheid wegwerpen; de andere hoeveelheden dienen voor het samenstellen van twee standaardreeksen. Aan de filtraten en standaarden toevoegen: (zie opmerking) 3.5 ml mengoplossing, daarna goed mengen en 2.0 ml natronloog 2.5 n.

De flesjes afsluiten en mengen door ze over de kop te schudden. Zie voor het gebruik en onderhoud van de automatische doseeropstelling het voorschrift: Pipetten. Bovendien blijkt het noodzakelijk na het vullen van de doseerflessen de gehele inhoud versneld uit de klep te laten lopen, opvangen en daarna de fles er weer mee vullen. Doseerfles, slangen en klep zijn nu met een homogene vloeistof gevuld. Na 30 minuten de kleurintensiteit bepalen met de colorimeter. Metingen t.o.v. standaard 0 dpm, in een cuvet van ca. 10 mm  $\phi$ , bij 550 nm. De kleur is tenminste 3 uur constant.

Opmerking:

Zowel bij het doseren (pipetteren) van de beide oplossingen als bij het meten van de kleurintensiteit beginnen met de eerste standaardreeks, daarna de monsters en tenslotte de tweede standaardreeks in bewerking nemen.

Berekening van de uitkomsten:

De standaardreeks komt overeen met 0,0 - 0,82 - 1,64 - 2,47 - 3,29 - 4,93 en 6,58 mval Mg per liter extract.

De via deze standaardcurve verkregen resultaten staan direkt in mval Mg per liter extract.

Resultaten opgeven in 2 decimalen.