

PROEFSTATION VOOR DE GROENTEN- EN FRUITTEELT ONDER GLAS TE NAALDWIJK

cb

Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk

A
2
S
74

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

De bepaling van kalium in grondextracten
met behulp van de ion-specifieke electrode.

doocr: W.H. van Solingen - van den Berg
P.A. van Dijk

Naaldwijk, april 1975.

2235093

A
2
5
74

2512+2516
slambroek no. 71b4

De bepaling van kalium in grondextracten met behulp
van de ion-specifieke electrode.

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

Inhoud: Inleiding
Principe
Onderzoek: Gebruik van de specifieke electrode
 Invloed van de ionensterkte
 Storing
 Berekening van de selectiviteitsconstanten
 Invloed van de referentieëlectrode
 Nauwkeurigheid
Conclusie
Samenvatting
Literatuur
Figuur I t/m IV
Bijlage I t/m IV

W.H. van Solingen - van den Berg
P.A. van Dijk
april 1975.

Inleiding

Voor het routine-grondonderzoek wordt het kaliumgehalte bepaald met behulp van de vlamfotometer. Aangezien voor dit onderzoek wordt gestreefd naar verregaande automatisering en deze automatisering met de vlamfotometer moeilijk te verwezenlijken is, wordt gedacht aan het gebruik van een ion-specifieke electrode voor de kaliumbepaling op het routinelaboratorium.

De bepaling van het nitraatgehalte wordt op dit laboratorium reeds uitgevoerd met een ion-specifieke electrode en deze methode is gedeeltelijk geautomatiseerd.

De electrode voor de bepaling van het K-gehalte kan gemakkelijk in dit systeem worden opgenomen.

Principe

De werking van de kaliumelectrode is gelijk aan de werking van de glaselectrode. Er ontstaat echter geen potentiaal door een glazen membraan, maar door een membraan, waarop zich een laagje met water onmengbare vloeistof ("liquid ion exchanger") bevindt. In de electrode bevindt zich een Ag/AgCl draad.

Deze draad steekt in een oplossing, die contact heeft met het membraan en een vast gehalte aan kalium- en chloride-ion bevat. Het chloride-ion in deze oplossing zorgt voor een constante potentiaal tussen deze oplossing en de Ag/AgCl draad en het kaliumion voor een stabiele potentiaal tussen de oplossing en de binnenzijde van het membraan.

Brengt men deze electrode in een oplossing die kalium-ionen bevat, dan ontstaat er een andere electrodepotentiaal.

Deze potentiaal is een maat voor de drijvende krachten die ontstaan aan het membraan.

Het gebeuren aan het membraan is niet volledig bekend, maar wordt wel als volgt verklaard:

Als de kalium-concentratie van de inwendige oplossing van de electrode groter is dan de kaliumconcentratie van de uitwendige oplossing, ontstaat er een beweging van de kaliumionen van de inwendige oplossing naar het membraan.

Wanneer de kaliumconcentratie in de uitwendige oplossing groter is, ontstaat er een beweging van de kaliumionen van de uitwendige oplossing naar het membraan.

Deze beweging vindt plaats, totdat het evenwicht is bereikt.
De electrodepotentiaal wordt gegeven volgens de wet van Nernst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{z_K F} \ln \frac{A_{K^+}(\text{buiten})}{A_{K^+}(\text{binnen})}$$

E = gemeten potentiaal, E₀ = standaardpotentiaal.

R = gasconstante : 8.3 Joule per °K en per g mol.

T = absolute temperatuur : 273 °C z_K = waardigheid van het kalium-ion.

F = Faraday : 96500 Coulomb/greq.

A_{K⁺}(binnen) is voor éénzelfde electrode constant. Vereenvoudigd kan bovenstaande formule geschreven worden als:

$$E = E_0 + 59.16 \log A_{K^+}(\text{buiten}) \text{ mV.}$$

De electrodepotentiaal wordt gemeten met behulp van een referentieëlectrode.

Onderzoek,

Gebruik van de specifieke electrode

Allereerst werd een standaardlijn gemeten. De standaarden waren bereid van KCl en de gehalten waren gelijk aan de gehalten van de op het routinelaboratorium gebruikte standaardlijn (1.5 - 50 mg K₂O/200 ml) bij meting met behulp van de vlamfotometer.

De ijkkurve was recht (fig. I).

Vervolgens werd van 10 grondextracten het kaliumgehalte met de electrode bepaald. Er werd dadelijk in het extract gemeten.

Afgelezen werd in mV.

De responsietijd was kort en de gevonden gehalten kwamen goed overeen met de waarden, gevonden bij bepaling met de vlamfotometer (Tabel I).

Het voorschrift voor kaliumbepaling met de op het routinelaboratorium gebruikte Kipp vlamfotometer is opgenomen in Bijlage I.

Lab.nr.	mg K ₂ O/100 g grond vlamfotometer	electrode
3584	10.0	10.0
3585	8.9	8.5
3586	39.0	37.5
3587	12.0	13.0
3588	4.8	4.9

Tabel I:

Vergelijking cijfers verkregen bij bepaling met de vlamfotometer en de electrode.

Lab.nr.	mg K ₂ O/100 g grond	
	vlamfotometer	electrode
3589	14.2	14.6
3590	12.0	11.9
3591	12.2	12.5
3592	9.6	9.5
3593	40.0	35.8

De cijfers van Tabel I werden verkregen door bepaling in het 1:5 gewichtsextract van de luchtdroge grond.

Ten tijde van dit onderzoek werd er een andere extractiemethode voor grondmonsters ingevoerd, namelijk het 1:2 (1:1½) volume-extract van de veldvochtige grond.

Daarom werd nu alle aandacht besteed aan de kaliumbepaling in deze volume-extracten.

Van 200 1:2 extracten werd het kaliumgehalte in duplo met de electrode en met de vlamfotometer bepaald. De metingen met de electrode werden rechtstreeks in het extract verricht.

De standaardlijn was bereid van KCl en stond in mval K/ltr.

Er werd dadelijk concentratie afgelezen. De cijfers verkregen met vlamfotometer en electrode kwamen goed met elkaar overeen.

Van deze 200 monsters werden er willekeurig 50 uitgenomen, waaruit de correlatiecoëfficiënt en de vergelijking van de regressie-lijn berekend werden. Het verband tussen beide bepalingen werd gevonden als: $y = 1.0147x + 0.0283$, waarbij $y = K$ electrode

$$r = 0.988$$

$$x = K \text{ vlamfotometer}$$

De 50 monsters zijn opgenomen in Tabel II.

Lab.nr.	gemiddelde der duplo's		Lab.nr.	gem. der duplo's		Lab.nr.	gem. der duplo's	
	vlamfotometer	electrode		vlamf.	electr.		vlamf.	electr.
4	2.24	2.10	69	1.20	1.11	145	1.34	1.35
6	1.12	1.25	71	0.70	0.71	149	2.88	3.17
8	0.98	1.00	78	0.72	0.60	152	2.28	2.47
11	0.80	0.80	80	0.98	0.82	153	1.65	1.82
13	1.10	1.10	105	1.26	1.38	154	0.58	0.80
14	0.98	0.95	106	1.01	1.06	157	3.88	3.38
16	0.86	0.95	108	0.47	0.51	164	2.10	2.11
18	1.63	1.80	110	2.08	2.05	165	1.82	1.89
21	1.41	1.35	111	1.06	1.10	166	1.94	1.98

ab.nr.	mval K/ltr.							
	gemiddelde der duplo's vlamfotometer	electrode	Lab.nr.	gem.der duplo's vlamf.	electr.	lab.nr.	gem.der duplo's vlamf.	electr.
24	1.43	1.30	126	1.10	1.14	167	0.70	0.58
48	1.30	1.55	131	3.11	3.40	170	1.78	1.92
50	1.06	1.14	134	0.93	1.00	176	3.22	3.48
51	0.56	0.72	135	0.64	0.73	182	0.82	1.00
55	0.76	0.78	136	6.12	6.60	199	2.34	2.35
56	1.62	1.70	137	0.70	0.91	204	1.12	1.07
57	0.82	0.86	140	0.38	0.50	206	3.24	2.84
68	0.94	0.88	144	0.71	0.92			

Tabel II: Vergelijking K-gehalten verkregen bij bepaling met de electrode en de vlamfotometer.

Invloed van de ionensterkte

Hoewel de gehalten bepaald met de electrode en die met de vlamfotometer goed met elkaar overeen kwamen ($y = 1.0147x + 0.0283$) leek het toch beter aandacht te besteden aan de invloed van de ionensterkte.

De electrodemetingen zijn namelijk activiteitsmetingen en de activiteitsfactor is afhankelijk van de ionensterkte (Karl Cammann, 1973; Dahne, 1971; Krull etc, 1970 etc).

De activiteit is gelijk aan de activiteitsfactor x de concentratie en de activiteitsfactor wordt kleiner, naarmate de ionensterkte toeneemt.

Wanneer de electrodemeting uitgevoerd wordt met standaarden en monsters van een te groot verschil in ionensterkte, zullen de verkregen cijfers niet betrouwbaar zijn.

Omdat bovengenoemde overeenkomst niet de indruk wekt, dat de verkregen cijfers onbetrouwbaar zijn, leek het raadzaam eerst de mate van de invloed van de ionensterkte na te gaan en te zien of deze van belang is in het gebied, waarin de 1:2 extracten liggen.

Daartoe werden verschillende synthetische oplossingen bereid met verschillende K-gehalten en verschillende ionensterkten.

Bij de bereiding van deze oplossingen werd getracht de zoutverhouding van de 1:2 extracten te benaderen.

Van de 1:2 extracten is het gemiddeld ion-gehalte niet nagegaan. Wel is het gemiddeld ion-gehalte van de persextracten bekend,

terwijl de verhouding 1:2 extract/persextract is 1:3.

Zo wordt het gemiddeld ion-gehalte van het 1:2 extract:

Na ⁺	3.4 mval/ltr.	Cl ⁻	4.05 mval/ltr.
K ⁺	1.6 "	SO ₄ ⁼	11.4 "
Ca ⁺⁺	12.4 "	NO ₃ ⁻	5.2 "
Mg ⁺⁺	4.7 "	HCO ₃ ⁻	0.1 "
NH ₄ ⁺	0.25 "		

De gemiddelde ionensterkte wordt dan berekend als $I = 0.04$ m.

De proef werd uitgevoerd met oplossingen, waarvan $I = 0.02$, 0.04 en 0.06 m en het KNO₃-gehalte varieerde van 1-10 mmol/ltr.

Omdat deze proef voor de nitraatelectrode reeds uitgevoerd was, (zie v. Solingen, etc. 1974) werden de daarvoor gebruikte oplossingen nu ook voor het onderzoek van de kalium-electrode gebruikt.

Voor deze oplossingen werden KNO₃ en NaCl in de verhouding 1:1 vermengd en werd aangevuld tot de gewenste ionensterkte met MgSO₄, omdat in het 1:2 extract het Cl⁻-gehalte ongeveer gelijk is aan het NO₃⁻-gehalte en de tweewaardige ionen in de meerderheid zijn. De oplossingen werden als volgt bereid:

KNO₃- en NaCl-gehalte verhouden zich steeds als 1:1.

Voor MgSO₄-gehalte zie Tabel III.

MgSO ₄ mmol/ltr.	KNO ₃ mmol/ltr.				
	1	3	5	8	10
I = { 0.02 m	4.5	3.5	2.5	1	-
0.04 m	9.5	8.5	7.5	6	5
0.06 m	14.5	13.5	12.5	11	10

Tabel III:

MgSO₄-gehalte in de synthetische oplossingen bij verschillende ionensterkten.

Mg en Na zijn storende ionen bij de K-electrodemetingen.

De selectiviteitsconstanten voor Mg en Na werden empirisch vastgesteld. (zie in dit verslag onderwerp: berekening selectiviteitsconstanten). Zo kon de grootste fout veroorzaakt door Mg- en Na-toevoeging worden berekend. Deze fout wordt gemaakt bij 1 mval KNO₃/ltr. als $I = 0.06$ m en bedraagt 1.8%.

Berekening:

$$\begin{aligned}
 [\text{Na}] & 1 \text{ mmol/ltr. } k_{\text{Na}} = 1,2 \cdot 10^{-2} & f_{\text{Na}} = f_{\text{K}} = 0.80 & z_{\text{K}} : \text{waardigheid K} \\
 [\text{K}] & 1 \text{ mmol/ltr. } k_{\text{Mg}} = 2 \cdot 10^{-3} & f_{\text{Mg}} = 0.40 & z_{\text{Mg}} : \text{" Mg} \\
 [\text{Mg}] & 14.5 \text{ mmol/ltr.}
 \end{aligned}$$

$$E = E_o + 0.059 \log (f_{\text{K}}^{c_{\text{K}}} k_{\text{Na}} f_{\text{Na}}^{c_{\text{Na}}} k_{\text{Mg}} (f_{\text{Mg}}^{c_{\text{Mg}}})^{z_{\text{K}}/z_{\text{Mg}}})$$

$$E = E_o + 0.059 \log (0.80 \times 1 + 1.2 \times 10^{-2} \times 0.8 \times 1 + 2 \times 10^{-3} \sqrt{0.40 \times 14.5})$$

$$E = E_o + 0.059 \log (0.8 + 0.0144)$$

Voor demeting van deze synthetische oplossingen werd ingesteld met standaarden, waarvan I was respectievelijk 0.02, 0.04 en 0.06 m. Steeds werden bij elke instelling alle oplossingen gemeten.

De standaarden werden ingesteld op concentratie. De ionensterkte van de standaarden, waarmee werd ingesteld is gelijk en bekend.

De ionensterkte van de te meten oplossingen is ook bekend.

Wanneer werkelijk activiteit gemeten wordt, moet door de berekening:

gemeten waarde $\times \frac{f(I \text{ standaarden})}{f(I \text{ oplossing})}$ de concentratie ontstaan.

Zie voor het resultaat Tabel, IV, V en VI.

Tabel IV: Instelling met standaarden, waarvan I = 0.02.

mval KNO_3 /ltr.	mval KNO_3 /ltr.				
	I = 0.02	I = 0.04		I = 0.06	
	meting	meting	na omrekening	meting	na omrekening
1	1.02	1.00	1.05	0.97	1.06
3	2.97	2.92	3.07	2.86	3.12
5	4.97	4.92	5.17	4.62	5.04
8	7.86	7.89	8.28	7.63	8.32
10	10.07	9.88	10.37	9.43	10.28

Tabel V: Instelling met standaarden, waarvan I = 0.04.

mval KNO_3 /ltr.	mval KNO_3 /ltr.				
	I = 0.02		I = 0.04	I = 0.06	
	meting	na omrekening	meting	meting	na omrekening
1	1.04	0.99	1.04	1.01	1.05
3	3.10	2.95	3.01	2.92	3.04
5	5.16	4.91	5.05	4.90	5.10
8	8.38	7.98	8.04	7.83	8.14
10	10.52	10.01	10.01	9.87	10.26

Tabel VI: Instelling met standaarden, waarvan $I = 0.06$.

mval $\text{KNO}_3/\text{ltr.}$	mval $\text{KNO}_3/\text{ltr.}$				
	$I = 0.02$		$I = 0.04$		$I = 0.06$
	meting	na omrekening	meting	na omrekening	meting
1	1.08	0.99	1.06	1.03	1.03
3	3.18	2.93	3.09	3.00	3.05
5	5.31	4.89	5.24	5.08	5.06
8	8.58	7.89	8.23	7.98	7.92
10	10.74	9.88	10.37	10.06	10.02

Tabel VII: Instelling met standaarden, waaraan geen extra zouten zijn toegevoegd.

mval $\text{KNO}_3/\text{ltr.}$	mval $\text{KNO}_3/\text{ltr.}$		
	$I = 0.02$	$I = 0.04$	$I = 0.06$
1	0.99	0.99	0.95
3	3.03	2.89	2.80
5	5.08	4.88	4.64
8	7.96	7.55	7.45
10	10.11	9.60	9.47

Uit Tabel IV t/m VII blijkt duidelijk, dat de invloed van de ionensterkte in het gebied, waarin de 1:2 extracten liggen groot is. De afwijkingen in Tabel VII tengevolge van het feit, dat standaarden zonder zouttoevoeging zijn gebruikt bedragen gemiddeld -2.9 %.

Bij de 200 monsters, waaruit de vergelijking van de regressielijn werd berekend bleek een gemiddelde afwijking van +1.7 % te bestaan ten opzichte van de vlamfotometerbepaling.

Een verklaring voor dit verschil kan gevonden worden in het feit, dat in Tabel VII de standaarden met $I = 0.06$ de grootste afwijking geven en de ionensterkte van de 1:2 extracten waarschijnlijk lager ligt.

Uit Tabel IV t/m VII kan geconcludeerd worden, dat het beter is bij de electrodemetingen rekening te houden met de invloed van de ionensterkte.

Dit kan op de beste manier gebeuren door aan standaarden en monsters een hoeveelheid oplossing toe te voegen met een hoge ionensterkte, welke oplossing de eigen ionensterkte van monster en standaarden als het ware "verdrinkt".

Voor gebruik op het routinelaboratorium is deze methode echter

niet bruikbaar in verband met de automatisering, waarbij het de bedoeling is via een doorstroomsysteem, waarin meerdere elektroden zijn opgenomen, rechtstreeks in het extract verschillende ionen tegelijkertijd te bepalen.

Beter lijkt het de wat minder juiste, maar wel bruikbare methode toe te passen, waarbij ingesteld wordt met standaarden, waarvan $I = 0.04$ (dit is gelijk aan de gemiddelde ionensterkte van het 1:2 extract) en dan de monsters zonder extra toevoeging te meten. De cijfers vermeld in Tabel V zijn verkregen door instelling met standaarden, waarvan $I = 0.04$ en de gemiddelde relatieve fout is hier 2.4% absoluut.

Deze afwijking is voor het routinelaboratorium acceptabel, zeker als zodoende een goed geautomatiseerde bepaling mogelijk wordt.

Van 20 1:2 extracten werd het kaliumgehalte met de vlamfotometer en met de elektrode in duplo bepaald. De elektrodemeting werd uitgevoerd met behulp van standaarden, waarvan de ionensterkte 0.04 m was.

De overeenkomst der duplo's bij bepaling met de elektrode is niet slechter dan bij de vlamfotometerbepaling.

Over het algemeen liggen de cijfers verkregen bij elektrodebepaling iets hoger dan bij vlamfotometerbepaling. De overeenkomst tussen beide is echter goed. De cijfers van de 20 monsters zijn opgenomen in Tabel VIII.

Lab.nr.	mval K/ltr.				Lab.nr.	mval K/ltr.			
	vlamfotometer		electrode			vlamfotometer		electrode	
	enkv.	duplo	enkv.	duplo		enkv.	duplo	enkv.	duplo
3201	3.78	4.03	3.78	3.93	3211	2.24	2.26	2.41	2.48
3202	4.71	4.64	4.58	4.53	3212	2.79	2.66	2.92	2.88
3203	4.00	3.93	3.76	3.76	3213	1.48	1.53	1.50	1.63
3204	4.83	4.93	4.85	5.00	3214	2.72	2.79	2.77	2.96
3205	2.46	2.72	2.53	2.77	3215	4.23	4.22	4.40	4.26
3206	2.85	2.76	2.84	3.00	3216	2.36	2.14	2.43	2.28
3207	1.82	1.80	1.84	1.93	3217	4.16	4.27	4.05	4.13
3208	1.78	1.82	1.81	1.93	3218	3.50	3.79	3.44	3.54
3209	2.24	2.19	2.40	2.45	3219	4.00	4.12	3.84	3.91
3210	2.00	2.12	2.15	2.36	3220	4.11	4.42	3.98	4.16

Tabel VIII: Vergelijking van de duplo's bij gebruik van de vlamfotometer en de elektrode.

Vanwege het goede resultaat vermeld in Tabel VIII en vanwege het eveneens goede resultaat, dat bereikt werd zonder aanpassing van de ionensterkte, werd met ingang van 6 mei 1974 de kaliumbepaling op het routinelaboratorium in enkelvoud met de specifieke electrode uitgevoerd.

Gebruikt werden KNO_3 -standaarden, waarvan de ionensterkte 0.04 m was. Hierbij werd de electrode ingepast in het half-automatische systeem, waarbij nu K^+ en NO_3^- tegelijkertijd in hetzelfde extract gemeten worden.

De duplobepaling werd uitgevoerd met behulp van de vlamfotometer. De cijfers bleken goed met elkaar overeen te komen.

Na verloop van tijd werd uit de monsters, die aldus bepaald waren willekeurig één steekproef van 150 monsters genomen en het kaliumgehalte bepaald met de electrode ($I = 0.04$) en de vlamfotometer werden met elkaar vergeleken.

Het verband tussen beide methoden wordt gegeven door:

$$x = 1.0506y - 0.0805, \text{ waarbij } x = \text{electrode} \\ y = \text{vlamfotometer.}$$

Hieruit kan geconcludeerd worden, dat de cijfers bepaald met de electrode gemiddeld 1% hoger liggen dan de vlamfotometercijfers.

De correlatiecoëfficiënt werd gevonden als $r = 0.988$.

De tabel met 150 cijfers is opgenomen in Bijlage II.

De regressielijn is opgenomen in Figuur II.

Naar aanleiding van dit goede resultaat werd een voorschrift opgesteld. Dit voorschrift is opgenomen in Bijlage III.

Storing

Tijdens de proefnemingen bleek bij herhaling, dat de cijfers van potgrondextracten ($1:1\frac{1}{2}$ extracten) bij meting met de specifieke electrode vaak veel hoger lagen dan bij meting met de vlamfotometer.

In Tabel IX worden beide meetmethodieken in potgrondextracten met elkaar vergeleken.

Lab.nr.	vlamfotometer electrode mval K/ltr		Lab.nr.	vlamfotometer electrode mval K/ltr.	
446	2.22	2.88	406	3.32	4.34
447	3.03	3.53	407	1.08	1.43
448	3.71	4.00	408	0.68	1.08

Lab.nr.	mval K/ltr.		Lab.nr.	mval K/ltr.	
	vlamfotometer	electrode		vlamfotometer	electrode
449	0.93	1.52	409	0.32	0.55
450	1.59	2.14	410	0.49	0.57
451	2.42	2.81	411	0.50	0.54
452	3.12	3.32	412	0.92	0.99
453	3.84	4.06	413	1.74	1.98
454	0.79	2.56	414	1.21	1.53
455	1.44	2.24	415	2.15	2.43

Tabel IX: Vergelijking van de cijfers, verkregen bij bepaling in potgrondextracten met de vlamfotometer en de electrode.

Naast wat acceptabele verschillen komen zo veel grote verschillen voor in Tabel IX, dat aan storing gedacht moet worden, die speciaal optreedt bij potgrondextracten.

Tot nu toe waren alle metingen uitgevoerd met een Corning electrode. Sinds kort' was echter een ander fabrikaat electrode aangeschaft, n.l. een Orion-electrode.

Getracht werd nu met deze electrode K-metingen uit te voeren om na te gaan of er eveneens een groot verschil zou ontstaan tussen K-vlamfotometer en K-electrode.

Door vergelijking van de selectiviteitsconstanten kan dan eventueel een aanwijzing verkregen worden van de storing. Het gebruik van de Orion-electrode stuitte op veel moeilijkheden.

De waarden waren slecht reproduceerbaar, aflezing in concentratie was moeilijk tot onmogelijk en bovendien was de methode om de electrode te vullen erg omslachtig.

Met moeite werd wat reproduceerbaarheid van enkele waarden verkregen. Deze metingen met de Orion-electrode gaven een betere overeenkomst met de vlamfotometer dan de Corning-electrode.

Er werden echter ook veel slechte overeenkomsten gevonden met een slechte reproduceerbaarheid.

Vanwege de enkele goede overeenkomsten werd vergelijking van de selectiviteitsconstanten toch nuttig geacht.

Deze constanten werden overgenomen uit de bij de desbetreffende electrode behorende handleiding.

De selectiviteitsconstante is de waarde k in de formule:

$$E = E_0 + 0.059 \log a_K + k_s a_s^{Z_K/Z_s}$$

Gegeven in de folder van: Corning

Orion

k van Cs = 20

Cs = 1.0

Rb = 10

NH₄ = $2 \cdot 10^{-2}$

NH₄ = $3 \cdot 10^{-2}$

Na = $1 \cdot 10^{-2}$

Na = $2 \cdot 10^{-4}$

Ca = $5 \cdot 10^{-3}$

Li = $4 \cdot 10^{-4}$

Li = $1 \cdot 10^{-4}$

Mg = $3 \cdot 10^{-3}$

H = $1 \cdot 10^{-2}$

Ag = $1 \cdot 10^{-3}$

Uit bovenstaande vergelijkingen kan verondersteld worden, dat bij de Corningelectrode mogelijk storing optreedt van Ca, Mg en Na. Van enkele potgrond- en enkele 1:2 extracten werd het Ca- en Mg-gehalte bepaald. Tevens werd het K-gehalte met de vlamfotometer en met de electrode bepaald, teneinde de invloed van het Ca- en Mg-gehalte na te gaan. (Resultaten zijn vermeld in Tabel XI).

Lab.nr.	mval/ltr.			
	Mg	Ca	K-electrode	K-vlamfotometer.
1:2 47881	3.96	5.8	2.25	2.56
47882	>10	19	3.04	3.38
47883	9	9.6	2.44	2.50
47884	1.50	7.2	0.95	1.23
47885	5.35	11.6	1.84	1.94
47891	8.58	18.2	3.88	4.52
47892	7.2	24.4	3.91	3.96
1:1½ 887	5	8.1	4.26	3.12
888	5	7.4	3.67	2.78
889	4	6.4	2.47	1.73
890	5	9.6	2.76	2.02

Tabel XI: Enkele Ca-, Mg-, K-electrode- en K-vlamfotometergehalten van 1:2- en 1:1½ (potgrond)-extracten.

Uit Tabel XI kunnen we concluderen, dat Ca- en Mg-storing niet waarschijnlijk is, omdat deze gehalten bij de potgrondextracten lager liggen dan bij de 1:2 extracten en de K-electrodecijfers hoger ten opzichte van K-vlamfotometer.

Na-storing werd (nog) niet nagegaan.

Vervelgens werd nagegaan welke potgronden wel en niet last hadden van de storing en waar zij vandaan kwamen.

Het bleek, dat de potgronden, waarbij K-electrode te hoog gevonden werd steeds afkomstig waren van handelaren (vers bemest) en de monsters, waarbij K-electrode een goede overeenkomst vertoonde met K-vlamfotometer steeds afkomstig waren van tuinders (ouder bemest).

Enkele versbemestte en enkele reeds langer geleden bemestte potgronden werden nu met bewaartijden van telkens ca. 1 maand onderzocht op K-electrode en K-vlamfotometer-gehalte.

De cijfers van de bewaarproef zijn opgenomen in Tabel XII.

Tabel XII:

Vergelijking van K-electrode en K-vlamfotometer van vers bemestte en ouder bemestte potgronden na bewaartijden van telkens ongeveer een maand.

Lab.nr. 35015 t/m 35019: vers bemest

35029 t/m 35033: ouder bemest.

ab.nr.	16-5-'74		28-5-'75		mval K/ltr. 6-6-'74		3-7-'74		6-8-'74		5-9-'74	
	elec.	vlamf.	elec.	vlamf.	elec.	vlamf.	elec.	vlamf.	elec.	vlamf.	elec.	vlamf.
5015	2.38	1.57			2.24	1.50	1.93	1.47	1.42	1.45	1.60	1.68
5016	2.34	1.49			2.10	1.41	2.20	1.52	1.85	1.48	1.68	1.71
5017	1.98	1.34			1.88	1.28	1.78	1.27	1.68	1.23	1.60	1.55
5018	4.30	3.06			3.68	2.97	3.30	3.12	3.10	3.08	3.46	3.39
5019	1.34	0.92			1.16	0.86	0.96	0.92	0.92	0.94	1.00	1.02
5029			0.32	0.13			0.39	0.20	0.35	0.16	0.39	0.18
5030			0.90	0.34			1.07	0.38	1.16	0.42	1.37	0.47
5031			1.37	1.27			1.62	1.55	1.64	1.60	1.86	1.81
5032			2.29	2.18			2.65	2.54	2.82	2.84	2.73	2.81
5033			0.58	0.57			0.60	0.61	0.60	0.59	0.50	0.49

Uit Tabel XII blijkt, dat de verschillen tussen K-electrode en K-vlamfotometer inderdaad groter zijn bij versbemestte potgronden. Tevens blijkt, dat deze verschillen kleiner worden, naarmate het monster langer bewaard wordt.

Deze gang van zaken doet denken aan omzetting van de storende verbinding in een verbinding, die niet storend werkt.

Het vermoeden, dat NH_4^+ wel eens de storing kon veroorzaken werd versterkt, toen bij metingen op het routinelaboratorium bleek, dat in sommige potgrondmonsters soms behoorlijk wat NH_4 aanwezig was.

Tevens bleek, dat juist deze potgrondmonsters een groot verschil tussen K-electrode en K-vlamfotometer vertoonden.

Om na te gaan of NH_4 de K-electrodemetingen stoort, werden synthetische oplossingen bereid van KNO_3 en NH_4Cl .

In deze oplossingen werd het K-gehalte met de electrode gemeten.

Deze proef was alleen bedoeld om globaal een indruk te krijgen van eventuele NH_4 -storing. Daarom werd gemeten met K-standaarden en $\text{KNO}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -oplossingen zonder extra zouttoevoeging.

Zie Tabel XIII.

mval K/ltr. mval NH_4 /ltr.	mval K/ltr. meting
1/1	1.30
3/1	3.32
5/1	5.34
8/1	8.33
10/1	10.35
1/5	2.30
3/5	4.22
5/5	6.24
8/5	9.21
10/5	11.24
1/10	3.49
3/10	5.40
5/10	7.34
8/10	10.26
10/10	12.08

Tabel XIII:

Meting van het K-gehalte in $\text{KNO}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -oplossingen, teneinde de NH_4 -storing na te gaan.

Uit Tabel XIII blijkt, dat NH_4 een storende invloed heeft bij K-metingen met de specifieke electrode.

Aan de hand van de cijfers in Tabel XIII werd de selectiviteitsconstante berekend met de formule: $E = E_0 + 0.06 \log(a_K + k a_{\text{NH}_4}^{z_K/z_{\text{NH}_4}})$

Voor de zevende oplossing van Tabel XIII geldt: gemeten 4.22;

$a_K = 3.00$; $a_{\text{NH}_4} = 5.00$.

Dus $a_K^1 = a_K + k a_{\text{NH}_4}^{z_K/z_{\text{NH}_4}} = 4.22$

$3 + k \cdot 5 = 4.22$

$k = 0.24$

Van de 15 oplossingen werd op deze wijze een gemiddelde k van 0.27 gevonden. Deze waarde is niet geheel betrouwbaar, omdat de meetoplossingen verschillende ionensterkten hadden.

Wel blijkt echter, dat de selectiviteitsconstante, die genoemd wordt in de Corning handleiding ($k = 0.02$) ongeveer het tienvoudige moet zijn.

Omdat de in de handleiding genoemde k van 0.02 bij 1:1 verhouding van K/NH_4 een fout zou veroorzaken van 2% leek NH_4 -storing niet waarschijnlijk, temeer daarbleek, dat de Orion-electrode wel enkele goede overeenkomsten gaf met K-vlamfotometer, terwijl de genoemde selectiviteitsconstanten voor beide elektroden ongeveer gelijk zijn.

Naar aanleiding van deze ervaring is het raadzaam de in de handleiding gegeven selectiviteitsconstanten te checken.

Om na te gaan of het verschil tussen K-electrode en K-vlamfotometer alleen wordt veroorzaakt door NH_4 of dat nog andere storingen een rol spelen, werd de correlatie bepaald tussen het NH_4 -gehalte en het verschil tussen K-electrode en K-vlamfotometer. Voor deze correlatiebepaling werden 37 monsters willekeurig gekozen uit de verzameling cijfers.

De correlatiecoëfficiënt werd gevonden als: $r = 0.934$.

De regressielijn is opgenomen in Figuur III. De cijfers zijn vermeld in Tabel XIV. Uit genoemde correlatie kan worden geconcludeerd, dat de storing, die ontstaat bij K-meting met de specifieke elektrode een gevolg is van de aanwezigheid van NH_4^+ .

De correlatiecoëfficiënt is zo hoog, dat onderzoek naar eventuele andere storingen onnodig geacht werd.

Lab.nr.	mval K/ltr. ΔK	mval NH_4 /ltr.	Lab.nr.	mval K/ltr. ΔK	mval NH_4 /ltr.	Lab.nr.	mval K/ltr. ΔK	mval NH_4 /ltr.
2091	1.27	4.40	2108	0.97	2.68	2197	0.84	2.31
2095	1.22	4.80	2112	1.19	3.64	2198	0.68	2.10
2097	1.25	4.81	1912	1.16	3.93	2199	0.62	1.94
2044	0.40	1.72	1915	1.12	2.97	2200	0.40	1.06
2045	0.50	1.64	1943	0.48	0.92	35516	0.99	4.05
2050	1.32	4.94	1944	1.01	2.91	35517	0.84	4.12
2024	0.76	3.07	1945	0.36	1.00	35518	0.82	4.12
2040	0.65	1.50	1946	1.01	2.34	35519	0.92	4.28
2003	0.34	1.74	1947	0.52	1.46	35520	1.95	8.64

ab.nr.	mval K/ltr. ΔK	mval NH ₄ /ltr.	Lab.nr.	mval K/ltr. ΔK	mval NH ₄ /ltr.	Lab.nr.	mval K/ltr. ΔK	mval NH ₄ /ltr.
016	1.07	5.12	1959	0.19	0.51	35521	1.88	8.22
978	0.63	1.58	2194	0.82	0.76	35522	1.86	8.96
979	1.41	4.43	2196	0.59	1.97	35523	2.03	8.60
980	0.77	1.97						

Tabel XIV:

Vergelijking verschil tussen K-electrode en K-vlamfotometer (ΔK) en NH₄-gehalte.

Na genoemd onderzoek rest de vraag, hoe de NH₄-storing op te heffen, zodat ook in potgrondmonsters het K-gehalte met de electrode bepaald kan worden. Voor dit uitschakelen van de NH₄-invloed zal echter toevoegen van een of andere oplossing noodzakelijk zijn en dit is op het routinelaboratorium, zoals reeds eerder werd opgemerkt niet gewenst.

Omdat het aantal potgronden veruit in de minderheid is en in de 1:2 extracten meestal geen NH₄ voorkomt, lijkt het raadzaam de K-bepaling in de potgrondextracten uit te blijven voeren met de vlamfotometer. Wanneer in de 1:2 extracten de K-bepaling in de toekomst in duplo met de electrode uitgevoerd wordt, zal men steeds bedacht moeten zijn op NH₄-aanwezigheid.

Momenteel wordt in deze monsters zowel het NO₃- als het totaal N-gehalte bepaald; zodat de NH₄-aanwezigheid steeds onderkend zal kunnen worden. Daarom is het niet noodzakelijk voorzorgen te treffen voor het zelden voorkomen van NH₄ in 1:2 extracten.

Berekening van de selectiviteitsconstanten:

Omdat gebleken was, dat de in de handleiding genoemde selectiviteitsconstante voor NH₄ niet juist was, werden voor NH₄, Na, Ca en Mg de selectiviteitsconstanten empirisch bepaald.

Deze vier positieve ionen komen in belangrijke gehalten voor in de grondextracten.

Voor de bepaling werd eerst de potentiaal gemeten van een oplossing van KNO₃ van een bekende normaliteit en daarna van een nitraatoplossing van het gewenste ion van dezelfde normaliteit. Uit het potentiaalverschil kan dan de selectiviteitsconstante bepaald worden (Zie Karl Cammann en Bijlage IV).

De aldus bepaalde selectiviteitsconstanten en de in de hand-
leiding gegeven constanten kwamen met uitzondering van die van
 NH_4 goed met elkaar overeen.

Selectiviteits- constante van:	gegeven in handleiding:	empirische bepaling:
Na	1.2×10^{-2}	1.2×10^{-2}
NH_4	2.3×10^{-2}	2.5×10^{-1}
Ca	5×10^{-3}	3×10^{-3}
Mg	3×10^{-3}	2×10^{-3}

Invloed van de referentieëlectrode

Bij de K-metingen met de specifieke electrode wordt gebruik ge-
maakt van een KCl-referentieëlectrode. Deze electrode is gevuld
met een verzadigde KCl-oplossing. Hiervan zou bij meting KCl in
de meetoplossing kunnen komen.

Bij het doorstroomsysteem, wat op het routinelaboratorium wordt
gebruikt kan de referentieëlectrode na de K-electrode geschakeld
worden. Bij deze schakeling kan geen K^+ van de K-electrode in contact
komen met de meetoplossing, waarin de specifieke electrode zich
bevindt. Het gebruik van een KCl-referentieëlectrode kan dan niet
bezwaarlijk zijn.

Nauwkeurigheid

Bij de kaliumbepaling met de specifieke electrode is met de milli-
voltmeter Corning model 101 de nauwkeurigheid door de wijze van
instellen tot op zekere hoogte te kiezen. Bij het traject van 1-10
kan een digitale aflezing op twee decimalen verkregen worden.
Door afronden kan de uitslag op één decimaal nauwkeurig verkregen
worden.

Bij gebruik op het routinelaboratorium worden door middel van de
printer drie decimalen gegeven, zodat de uitslag op twee decimalen
nauwkeurig verkregen wordt. De bereikbare nauwkeurigheid is over
het hele traject dus 0.01 mval K/ltr. en kan voor lage monsters
gemakkelijk naar wens vergroot worden door de wijze van instellen.

Bij gebruik van de vlamfotometer wordt een kromme ijklijn verkregen
tot 3 mval K/ltr.

Van 3-6 mval K/ltr. wordt een ijklijn verkregen door verzwakking van het signaal. Deze ijklijn is recht.

Boven 6 mval K/ltr. worden verdunningen gemaakt.

Tot 3 mval K/ltr. is de gemiddeld te bereiken nauwkeurigheid 0.02 mval K/ltr. en van 3-6 mval K/ltr. is deze 0.06 mval K/ltr. (Zie Figuur IV).

De nauwkeurigheid bij gebruik van de electrode is dus beter dan bij gebruik van de vlamfotometer.

Teneinde een indicatie te verkrijgen van de dupliceerbaarheid van de K-bepaling met de specifieke electrode werd van 40 monsters in duplo het K-gehalte met de electrode bepaald. Uit deze gegevens werd de standaardafwijking en de variatiecoëfficiënt berekend.

De K-bepaling werd uitgevoerd zonder doorstroomsysteem.

Om een juist beeld te verkrijgen van de standaardafwijking, die in de praktijk zal voorkomen zullen veel meer monsters via het doorstroomsysteem en via extractbereiding op het routinelaboratorium bepaald moeten worden.

Wegens gebrek aan tijd werd deze praktijkdupliceerbaarheid niet bepaald.

Van bovengenoemde 40 monsters werd ook het K-gehalte met de vlamfotometer in duplo bepaald en werd de dupliceerbaarheid berekend ter vergelijking met de K-bepaling met de electrode.

Resultaat: K-electrode $s = 0.05$ v.c. = 2.0 %

K-vlamfotometer $s = 0.06$ v.c. = 2.8 %

Zie voor de cijfers van de 40 monsters Tabel XV.

Uit de lage standaardafwijking en variatiecoëfficiënt kunnen we concluderen, dat de K-bepaling met de specifieke electrode een goede dupliceerbaarheid heeft.

Uit de vergelijking met K-vlamfotometer blijkt, dat het verantwoord is de K-vlamfotometerbepaling te vervangen door K-electrode bepaling.

Lab.nr.	mval K/ltr.				Lab.nr.	mval K/ltr.			
	vlamfotom. enkv.	duplo	electrode enkv.	duplo		vlamfotom. enkv.	duplo	electrode enkv.	duplo
7661	3.21	3.43	3.40	3.44	7681	2.52	2.56	2.52	2.61
7662	3.20	3.14	3.27	3.28	7682	0.46	0.55	0.48	0.54
7663	2.97	3.14	3.14	3.19	7683	2.06	2.22	2.13	2.21

Lab.nr.	mval K/ltr.				Lab.nr.	mval K/ltr.			
	vlamfotom. enkv.	duplo	electrode enkv.	duplo		vlamfotom. enkv.	duplo	electrode enkv.	duplo
7664	2.20	2.24	2.36	2.36	7684	2.33	2.46	2.45	2.50
7665	3.74	3.78	3.76	3.81	7685	0.96	0.96	0.99	0.97
7666	4.66	5.01	4.62	4.90	7686	1.16	1.25	1.16	1.39
7667	4.14	4.20	4.09	3.99	7687	0.90	0.94	0.89	1.07
7668	2.64	2.68	2.62	2.72	7688	0.35	0.37	0.44	0.50
7669	1.98	2.00	1.97	1.99	7689	3.85	4.20	4.20	4.77
7670	3.44	3.78	3.33	3.60	7690	2.26	2.24	2.28	2.53
7671	3.68	3.67	3.54	3.51	7691	2.77	2.60	2.74	2.80
7672	2.52	2.38	2.43	2.39	7692	1.38	1.31	1.40	1.40
7673	2.52	2.51	2.50	2.50	7693	1.89	1.98	1.99	2.23
7674	1.91	1.98	1.88	1.94	7694	1.47	1.54	1.54	1.67
7675	1.77	2.00	1.88	1.97	7695	2.58	2.56	2.67	2.90
7676	4.61	4.08	4.41	3.80	7696	1.60	1.60	1.69	1.71
7677	4.14	4.31	4.17	4.09	7697	3.12	3.06	3.17	3.31
7678	3.20	3.26	3.27	3.17	7698	0.51	0.56	0.54	0.60
7679	2.64	2.73	2.78	2.76	7699	1.12	1.16	1.20	1.27
7680	2.54	2.71	2.66	2.69	7700	4.03	3.90	3.93	4.03

Tabel XV:

Vergelijking van duplo's verkregen bij K-bepaling met de specifieke electrode en de vlamfotometer.

Conclusie

Uit voorgaand onderzoek kan worden geconcludeerd, dat het verantwoord is op het routinelaboratorium de K-vlamfotometerbepaling te vervangen door de K-bepaling met de specifieke electrode.

Deze vervanging bleek echter alleen mogelijk, wanneer in de extracten weinig of geen NH_4 aanwezig was.

Aan deze voorwaarde voldoen de meeste monsters met uitzondering van veel potgrondmonsters.

Voor de potgrondmonsters zal de vlamfotometermethode in gebruik moeten blijven, terwijl voor de andere monsters steeds een mogelijkheid tot NH_4 -indicatie aanwezig moet zijn.

Voor de K-bepaling op het researchlaboratorium is invoering van de K-bepaling met de specifieke electrode niet lonend, omdat voor bepaling in gewasextracten (welke bepaling het meest voorkomt)

een nader onderzoek noodzakelijk zou zijn en het K-gehalte in water- en grondextracten weinig gevraagd wordt.

Tevens voldoet de K-bepaling met de vlamfotometer op het research-laboratorium goed en is de behoefte aan automatisering niet groot.

Samenvatting

De mogelijkheid tot K-bepaling met de specifieke electrode werd nagegaan voor gebruik op het routinelaboratorium.

Ernstige storing bleek alleen veroorzaakt te worden door NH_4 .

Een voorschrift werd derhalve opgesteld voor K-bepaling met de specifieke electrode in 1:2 volume-extracten.

Voor de over het algemeen NH_4 -bevattende potgrondmonsters zal de K-vlamfotometer bepaling gehandhaafd moeten blijven.

W.H. van Solingen - van den Berg
april 1975.

Literatuur:

Anonymus,

Corning model 101, 103, 104 digital electrometer. Instruction manual.
Corning, Bull. S1 - 110 1M 11/69

Anonymus,

Corning liquid ion exchange potassium electrode. Technical information.
Corning, EL - K 1/70

Anonymus,

Orion potassium ion electrode. Instruction manual.
Orion, Form 1M92 - 19/9611

Dahnke, W.C.

Use of the, nitrate specific ion electrode in soil testing.
Soil science, 2(2), 73 - 84 (1971)

Krull, I.H.; C.A. Mask & R.E. Cosgrove.

A solid potassium ion selective electrode.
Analytical letters, 3(2) 43 - 51 (1970)

Solingen van-van den Berg, W.H.; P.A. van Dijk

Aanvulling NO_3 -verslag (De bepaling van nitraat met de specifieke
electrode).

Proefstation groenten- fruitteelt glas, Naaldwijk, 1974, 23 pp.

Cammann, Karl

Das Arbeiten mit ionenselektiven Electroden.
Springer - Verlag. Berlin-Heidelberg-New York (1973)

Skoog & West

Fundamentals of Analytical Chemistry 532-544 (1971)

Clarke, Doble & Brendon ltd., Plymouth.

5 KALIUM BEPALING.Apparatuur:

potten, 175 ml.
trechters van plastic, Ø 15 cm.
vlamfotometer, fabriikaat Kipp.
propaangas, flessengas van Shell.
filtreerpapier, G. Schut en Zonen, VF 215
schudmachine, slaglengte 5.8 cm, 160 t.p.m., voorzien van een
uurwerkschakelaar.

Reagentia:

hoofdstandaardoplossing A; 30.0 mg K_2O per 200,0 ml:
 712,5 mg KCl, Merck p.a., oplossen en aanvullen tot 3,0 l
 met gedem. water.

hoofdstandaardoplossing B; 100,0 mg K_2O per 200,0 ml:
 790,9 mg KCl, Merck p.a.; oplossen en aanvullen tot 1,0 l
 met gedem. water.

standaardoplossingen:

1.5 mg K_2O per 200 ml :	10.0 ml van hoofdstandaardoplos-	
	sing A aanvullen tot 200.0 ml	
	met gedem. water.	
3.0 mg " " " " :	25.0 ml van de hoofdstandaardoplos-	
	sing aanvullen tot 250.0 ml	
	met gedem. water.	
6.0 mg " " " " :	50.0 ml	idem
12.0 mg " " " " :	100.0 ml	idem
18.0 mg " " " " :	150.0 ml	idem
24.0 mg " " " " :	200.0 ml	idem
30.0 mg " " " " :	250.0 ml	idem

standaardoplossingen, voor monsters met gehalten $> 30,0$ mg K_2O
per 200 ml:

40 mg K_2O per 200 ml :	100 ml van hoofdstandaard B aanvul-	
	len tot 250,0 ml met gedem.	
	water.	
50 " " " " :	125 ml	idem
60 " " " " :	150 ml	idem

Uitvoering van de bepaling:

Luchtdroge en gemalen grond en gedestilleerd water in de verhouding van resp. 1 gram : 5 ml (beide hoeveelheden op 1 % nauwkeurig) brengen in een pot van 175 ml. Het mengsel goed omzwenken en gedurende een nacht over laten staan of gedurende 15 minuten krachtig mechanisch schudden. Hierna affiltreren door Schut VF 215. In het filtraat, opgevangen in een pot van 175 ml wordt de kaliconcentratie gemeten met de Kipp-vlamfotometer.

Meetmethodiek met de Kipp-vlamfotometer.

Het diafragma is voorzien van 5 merkpunten, stand 0= diafragma gesloten, stand 5= diafragma geheel open. In serie met de galvanometer is een draaibare weerstand aangebracht van 100 K Ω (knop A).

Gedurende een kwartier voor het meten wordt het toestel aangezet en gedestilleerd water verstoven met gesloten sluiters.

Lucht en gas worden ingesteld op waarden die door de amanuensis worden opgegeven. Het is van belang op de vorm en de kleur van de vlam te letten (rustig en kleurloos branden). Steeds gedestilleerd water verstuiven. Na een kwartier sluiters openen en galvanometer uitslag op 0 stellen door verplaatsen van de schaal. Diafragma instellen op stand 2.5 standaard 30.0 opnemen en de galvanometer uitslag m.b.v. knop A op 190 schaaldelen brengen. Na verstuiven van gedestilleerd water wordt de 0-stand gecontroleerd. Nu de standaarden opnemen en de uitslagen noteren op een daarvoor bestemde staat. Deze uitslagen direct aan de daarvoor aangestelde persoon geven ter beoordeling of de filtraten mogen worden opgenomen. Na elke 7 filtraten wordt het toestel gecontroleerd m.b.v. standaard 30.0 en de afwijking t.o.v. 190 schaaldelen genoteerd en gecorrigeerd met knop A. Bedraagt de afwijking meer dan 2 schaaldelen dan dienen de voorafgaande 5 filtraten nogmaals gemeten te worden. Grote afwijkingen komen voor bij instabiele lucht- of gashoeveelheden. Tijdens het meten dus de stromingsmeters controleren, Na de monsters worden tenslotte alle standaarden opgenomen.

Note:

Indien monsters een uitslag geven van meer dan 190 schaaldelen kan men door het drukken op een schakelaartje een extra weerstand in het galvanometer-fotoelement circuit schakelen.

De aldus verkregen meteruitslagen dienen in rood genoteerd te worden. De waarden kunnen later geïnterpoleerd worden op een curve met kaliumconcentraties van 30, 40, 50 en 60 mg K_2O per 200 ml. De meteruitslagen van deze concentraties worden eveneens aan het begin van de metingen (met ingeschakelde weerstand) opgenomen.

Berekening der uitkomsten:

De via de standaardcurve verkregen resultaten in mg K_2O per 200 ml x 2.5 geeft mg K_2O per 100 gr luchtdroge grond. (Zie ook de kali tabel).

Bijlage II

mval K/ltr.			mval K/ltr.		
Lab.nr.	electrode	vlamfotometer	Lab.nr.	electrode	vlamfotometer.
2211	1.08	0.89	2389	0.55	0.61
2212	2.62	2.83	2390	1.70	1.66
2213	1.32	1.43	2392	4.58	4.90
2214	1.52	1.45	2393	2.17	2.36
2215	3.17	3.21	2394	1.13	1.13
2216	2.97	2.83	2395	1.18	1.03
2217	2.46	2.26	2396	1.84	1.79
2218	3.58	3.42	2571	0.79	0.61
2219	2.78	2.69	2572	2.03	2.02
2220	2.57	2.20	2573	1.60	1.62
2261	2.90	2.47	2574	0.20	0.10
2262	3.88	3.34	2575	0.69	0.63
2263	3.58	3.42	2576	2.10	1.89
2264	3.17	2.89	2577	0.46	0.48
2265	3.23	2.92	2578	1.87	1.81
2266	3.83	3.96	2579	2.39	2.15
2267	1.10	1.05	2580	4.22	3.68
2268	3.05	2.58	2621	2.49	2.31
2269	2.65	2.56	2622	3.54	3.42
2270	1.53	1.58	2623	2.01	2.12
2331	2.60	2.66	2624	2.02	2.15
2332	3.32	3.42	2625	2.04	1.98
2333	3.62	3.61	2626	2.01	1.79
2334	4.41	4.91	2627	0.93	0.79
2335	2.59	2.69	2629	3.03	3.07
2336	2.09	2.05	2630	3.72	4.24
2337	3.43	3.74	2632	5.35	6.26
2338	1.57	1.47	2691	0.66	0.61
2339	3.47	3.91	2692	0.82	0.75
2340	1.62	1.72	2693	2.15	2.02
2385	3.67	4.01	2694	1.64	1.48
2386	4.12	4.41	2695	1.20	1.07
2388	4.37	4.45	2696	1.28	1.24

Lab.nr.	mval K/ltr.		Lab.nr.	mval K/ltr.	
	electrode	vlamfotometer		electrode	vlamfotometer.
2697	0.58	0.44	2875	2.08	2.07
2698	1.21	1.26	2922	2.53	2.63
2699	3.33	3.21	2923	2.08	2.28
2700	0.46	0.38	2924	2.73	2.58
2747	2.06	2.15	2925	2.41	2.60
2748	2.92	2.66	2931	4.28	4.12
2749	1.15	1.13	2932	1.81	1.70
2750	3.33	3.84	2933	1.37	1.37
2751	3.51	4.07	2934	1.10	1.20
2752	2.60	2.86	2935	1.15	1.18
2753	4.30	4.45	2981	1.65	1.69
2754	1.84	1.79	2982	2.59	2.58
2755	1.60	1.59	2983	3.25	3.26
2756	3.48	3.78	2984	3.31	3.57
2811	0.48	0.41	2985	3.21	3.34
2812	0.94	0.88	2986	2.61	2.50
2813	0.34	0.40	2987	1.42	1.50
2814	0.34	0.34	2988	1.10	1.15
2815	0.39	0.39	2989	0.80	0.85
2816	0.47	0.52	2990	3.19	2.89
2817	0.55	0.56	3045	1.20	1.31
2818	0.43	0.42	3046	1.04	1.26
2819	0.35	0.37	3047	0.87	1.03
2820	1.68	1.69	3048	1.41	1.47
2865	1.01	1.20	3049	1.03	1.10
2866	1.29	1.52	3050	1.28	1.43
2867	6.77	7.08	3051	1.52	1.50
2868	5.18	5.41	3052	2.05	2.23
2869	5.54	6.45	3054	0.95	1.00
2870	3.05	3.38	3055	2.28	2.28
2871	2.86	3.02	3111	0.44	0.39
2873	2.34	2.66	3112	0.58	0.57
2874	2.72	3.11	3113	0.49	0.41

Lab.nr.	mval K/ltr.	
	electrode	vlamfotometer
3114	0.48	0.51
3115	0.50	0.56
3116	0.79	0.72
3117	0.68	0.60
3118	2.26	2.39
3119	1.60	1.72
3120	1.14	1.05
3186	0.87	0.79
3187	3.51	3.61
3188	3.82	3.84
3189	4.01	4.01
3190	3.59	3.53
3191	3.87	4.18
3192	2.78	2.63
3193	2.93	3.07
3194	2.40	2.28
3195	2.07	2.18
3196	1.81	1.79

Kalium-bepalingApparatuur:

potten, 175 ml. voorzien van ijkstreep op 120 ml.
trechters, polyaethyleen $\varnothing$ 15 cm.
filtreerpapier, G. Schut en Zonen, VF 215, $\varnothing$ 24 cm.
kalium-electrode, Corning catalog no. 476132.
referentieëlectrode, Corning catalog no. 476109.
millivoltmeter, Corning model 104, vierkanaals digitale electrometer.
printer, Addo x.
pompje, met doorstroomsysteem, 4 ml/5 sec.
schudmachine, G.F.L. horizontaal roterend, slaglengte 30 mm.
 voorzien van uurwerkschakelaar.
doseerpomp.

Reagentia:

hoofdstandaardoplossing I, 50 mval KNO_3 /ltr.

5.0550 g KNO_3 oplossen en aanvullen tot 1.0 liter met gedemineraliseerd water. De oplossing bewaren in een polyaethyleen fles.

oplossing II, 50 mval NaCl /ltr.

2.9250 g NaCl (gedroogd gedurende drie uur bij 105°C) oplossen en aanvullen tot 1.0 liter met gedemineraliseerd water.

Deze oplossing bewaren in een polyaethyleen fles.

oplossing III, 50 mmol MgSO_4 /ltr.

6.1577 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oplossen en aanvullen tot 500.0 ml met gedemineraliseerd water. Deze oplossing bewaren in een polyaethyleen fles.

standaardoplossingen,

1.0 mval K/ltr. : 4.0 ml van oplossing I, 4.0 ml van oplossing II en 38.0 ml van oplossing III afpipetteren en aanvullen met gedemineraliseerd water tot 200.0 ml.

5.0 mval K/ltr. : 20.0 ml van oplossing I, 20.0 ml van oplossing II en 30.0 ml van oplossing III afpipetteren en aanvullen met gedemineraliseerd water tot 200.0 ml.

10.0 mval K/ltr. : 40.0 ml van oplossing I, 40.0 ml van oplossing II en 20.0 ml van oplossing III afpipetteren en aanvullen met gedemineraliseerd water tot 200.0 ml.

liseerd water tot 200.0 ml.

Vullen van de elektroden:

Referentieëlektrode: Vul deze regelmatig opnieuw. Verwijder de oude vloeistof. Spoel de elektrode met gedemineraliseerd water en spoel dan voor met verzadigde KCl-oplossing. Breng in de elektrode wat vast KCl en vul de elektrode met verzadigde KCl-oplossing.

Specifieke elektrode: Vul deze opnieuw, wanneer de elektrode leeg is of niet goed functioneert. Verwijder de doorstroomcel. Schroef het membraandopje van de elektrode. Demonteer nu de gehele elektrode en verwijder alle oude vloeistof. Na het schoonmaken het onderste gedeelte van de elektrode in elkaar schroeven. Met pipetje 0.4 ml vloeistof (potassium ion-exchanger) toevoegen, daarna bovenste deel bevestigen. Doorstroomcel aanbrengen en controleren op lucht-bellen. Zorg er steeds voor het membraan niet aan te raken!

Uitvoering van de analyse:

Voeg aan twee volumedelen gedemineraliseerd water één volume-deel verkruimelde veldvochtige grond toe. Het mengsel gedurende twintig minuten krachtig mechanisch schudden op stand 60 t/min. Hierna filtreren over Schut VF 215 (ook alle grond op het filter brengen). Het filtraat opvangen in een pot van 175 ml. Het te gebruiken kanaal moet ingesteld zijn op: kation, monovalent, gemiddelde temperatuur, activiteit en operate. Rate control op éénmaal oplichten per $1\frac{1}{2}$ seconde instellen. Stel instrument zero in, in adjust instrument zero-stand op hoogste standaard (10.00). Schakel naar operate, breng hoogste standaard in de doorstroomcel en stel calibrate in op 10.00. Breng de laagste standaard in de doorstroomcel en stel slope in op 1.00 (op 100% houden). Raadpleeg voor nadere bijzonderheden de handleiding, behorende bij de Corning electrometer. Controleer nu of standaard 5 een uitslag geeft van 5.00. Spoel voor de meting het monster enkele seconden door en print de uitslag, wanneer deze constant is. Controleer regelmatig standaard 5.00. Controleer na de monsters alle standaarden.

Berekening van de uitkomsten:

De uitgeprintte waarden staan direct in mval K/ltr.

Bijlage IV

concentratie meetion : c_m waardigheid meetion : z_m
 concentratie storend ion : c_s waardigheid storend ion : z_s

meting in 0.1 n $\text{KNO}_3 \rightarrow E_1 = 90.8 \text{ mV}$
 meting in 0.1 n $\text{NaNO}_3 \rightarrow E_2 = -22.2 \text{ mV}$ } $\Delta E = 113.0 \text{ mV}$

$$c_{m1} = 0.1 \quad c_{s1} = 0$$

$$c_{m2} = 0 \quad c_{s2} = 0.1 \quad J = 0.1 \quad f = 0.76$$

$$E_1 = E_0 + \frac{2.3RT}{z_m F} \log f_{c_{m1}} + k (f_{c_{s1}})^{z_m/z_s}$$

$$E_2 = E_0 + \frac{2.3RT}{z_m F} \log f_{c_{m2}} + k (f_{c_{s2}})^{z_m/z_s}$$

$$E_1 - E_2 = \frac{2.3RT}{z_m F} \log \frac{f_{c_{m1}} + k (f_{c_{s1}})^{z_m/z_s}}{f_{c_{m2}} + k (f_{c_{s2}})^{z_m/z_s}}$$

$$E_1 - E_2 = 0.059 \log \frac{0.076 + k \cdot 0}{0 + k \cdot 0.076} = 0.059 \log 1/k$$

$$113.0 \times 10^{-3} = 0.059 \log 1/k$$

$$\log 1/k = 1.9153$$

$$1/k = 82.29 \rightarrow k = 1.2 \times 10^{-2}$$

meting in 0.1 n $\text{KNO}_3 \rightarrow E_1 = 88.4 \text{ mV}$
 meting in 0.1 n $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow E_2 = -44.0 \text{ mV}$ } $\Delta E = 132.4 \text{ mV}$

gem. $\Delta E = 130 \text{ mV}$.

meting in 0.2 n $\text{KNO}_3 \rightarrow E_1 = 104.3 \text{ mV}$
 meting in 0.2 n $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow E_2 = -39.8 \text{ mV}$ } $\Delta E = 144.5 \text{ mV}$

$$c_{m1} = 0.1 \quad c_{s1} = 0 \quad z_m = 1 \quad J_1 = 0.1 \quad f_K = 0.76$$

$$c_{m2} = 0 \quad c_{s2} = 0.05 \quad z_s = 2 \quad J_2 = 0.15 \quad f_{Ca} = 0.20$$

$$E_1 - E_2 = 0.059 \log \frac{f_{c_{m1}} + k (f_{c_{s1}})^{z_m/z_s}}{f_{c_{m2}} + k (f_{c_{s2}})^{z_m/z_s}}$$

$$\Delta E = 0.059 \log \frac{0.076 + k \cdot 0}{0 + k \sqrt{0.01}}$$

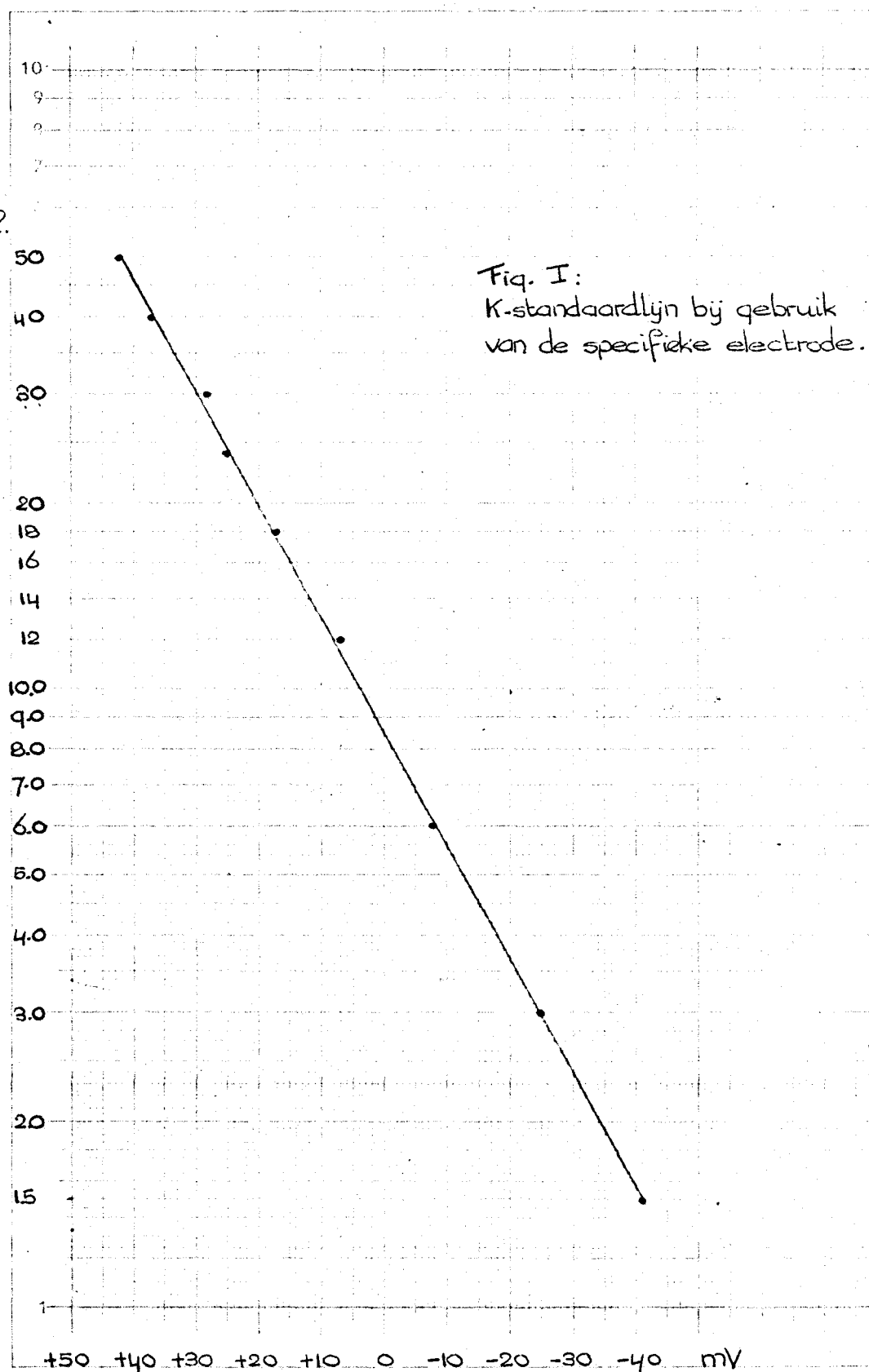
$$130 \cdot 10^{-3} = 0.059 (\log 0.76 + \log 1/k)$$

$$2.3390 = \log 0.76 + \log 1/k = 0.8802 - 1 + \log 1/k = -0.1192 + \log 1/k$$

$$\log 1/k = 2.4582$$

$$1/k = 287.2 \rightarrow k = 3 \cdot 10^{-3}$$

mg K_2O / 200 ml.



K-vanfotometer
mmol K/ltr.

32
30
28
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0

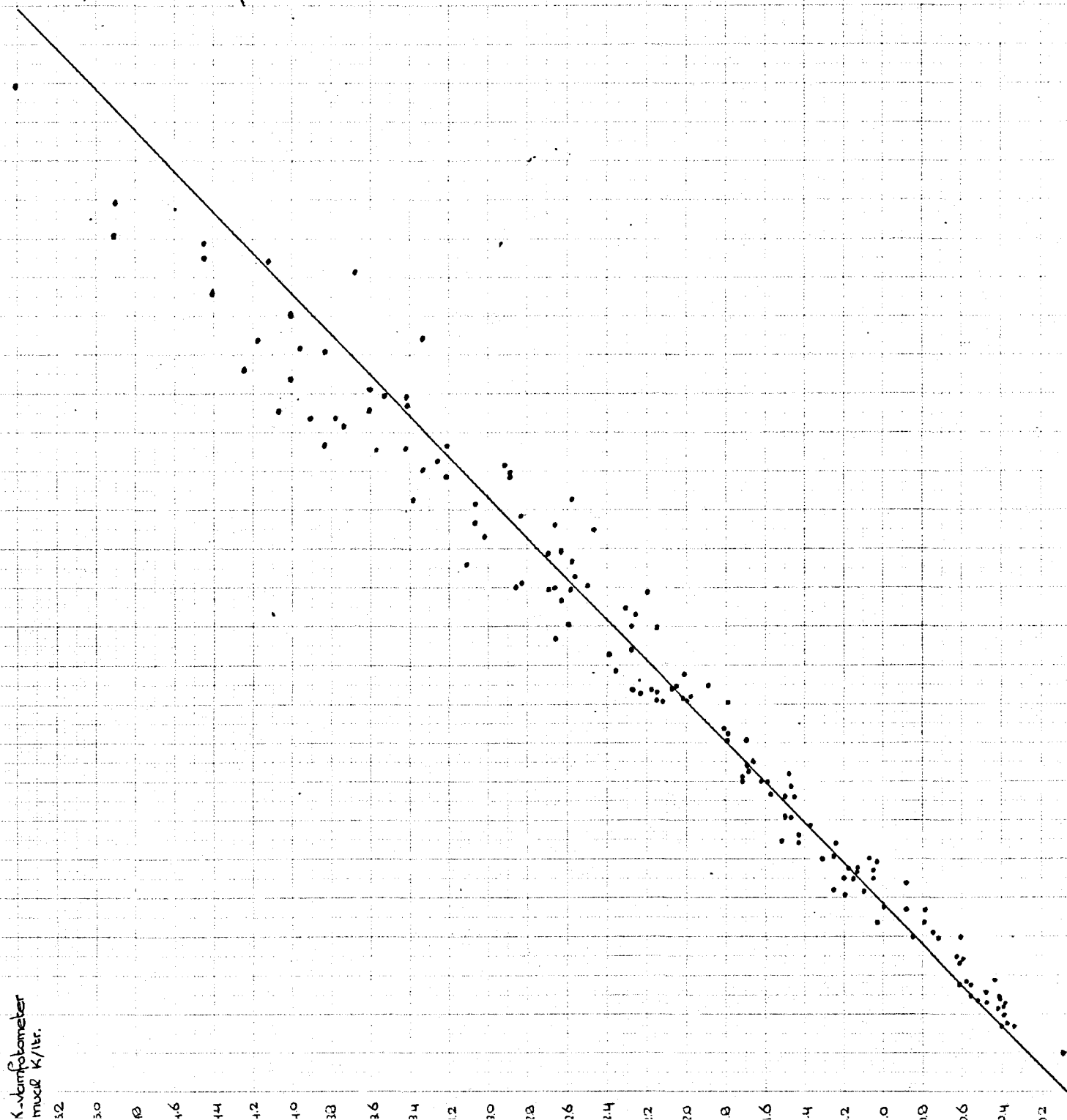
mmol K/ltr.

0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54

Fig. II: Verband tussen het K-gehalte, bepaald met de vanfotometer en met de ion-specifieke elektrode (standaarden met een ionensterkte van 0.04 M)

$$r = 0.988$$

$$x = 1.03 y - 0.08$$



DK verschil tussen K-electrode
en K-vlamfotometer.

Figuur III: Verband tussen ΔK en NH_4 -gehalte

$$r = 0.934$$

$$x = 4.57 y - 0.910$$



→ mmol NH_4^+ /litr

Fig. IV : Standardlyn, verkregen by vlamfotometerbepaling
Aflaesnauwkeurigheid op een eenheid

