

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

cb

Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk

A
2
S
74

254

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

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

door:

W.H. v. Solingen - v.d. Berg

P.A. van Dijk

Naaldwijk, juni 1974.

2235092

A
2
S
74

251

Stamboek no. 6575

Aanvulling NO₃-verslag.

(De bepaling van nitraat met de specifieke electrode).

BIBLIOTHEEK
PROEFSTATION voor de GROENTEN- en
FRUITTEELT op de RAS te MAALDWIJK

Inhoud: Inleiding

Onderzoek: Invloed van de ionensterkte

Storing

Meting in andere dan 1:2 extracten

Nauwkeurigheid

Conclusie

Samenvatting

Literatuur

Bijlage I t/m III

Figuur I, II.

W.H. van Solingen - van den Berg

P.A. van Dijk

juni 1974.

Inleiding:

Zoals reeds in het verslag vermeld werd, zijn de metingen met de ion-specifieke electrode activiteitsmetingen en is de activiteitsfactor afhankelijk van de ionensterkte van de oplossing.

Bij de thans voor het routinelaboratorium ontwikkelde methode worden standaarden gebruikt van alleen KNO_3 en hoewel elk extract een verschillende ionensterkte heeft, werden de metingen toch zonder meer uitgevoerd.

De op deze wijze met de electrode verkregen NO_3 -cijfers worden vergeleken met de N-cijfers verkregen bij destillatie.

Omdat een overeenkomst tussen beide methodes werd verkregen van :

$$y = 0.893x + 0.154, \text{ waarbij } y = \text{electrode}$$

$$x = \text{destillatie},$$

hetgeen voor ons gebruik voldoende nauwkeurig is, werd het in eerste instantie niet nodig geacht een uitgebreid onderzoek naar de invloed van de ionensterkte te doen.

Een klein oriënterend proefje werd uitgevoerd, waarbij synthetische oplossingen werden bereid met verschillende gehalten aan KNO_3 en extra zouttoevoeging. Uit dit proefje was weinig concreets af te leiden omtrent de invloed van de ionensterkte en vanwege de vrij goede overeenkomst tussen N-destillatie en NO_3 -electrode, werd op het routinelaboratorium de N-bepaling met de electrode in enkelvoud ingevoerd. Deze bepalingen kwamen steeds goed met elkaar overeen.

Toch werd het raadzaam geacht alsnog een onderzoek naar de invloed van de ionensterkte te doen.

Invloed van de ionensterkte:

Van de 1:2 extracten is het gemiddeld ion-gehalte niet bekend.

Wel is bekend het gemiddeld ion-gehalte van de persextracten, terwijl de verhouding iongehalte 1:2 extract/persextract is 1:3.

Zo wordt het gemiddeld ion-gehalte voor het 1:2 extract berekend als:

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 van een 1:2 extract blijkt hieruit 0.04 te zijn. De proef werd uitgevoerd met synthetische oplossingen, waarvan I = respectievelijk 0.02, 0.04 en 0.06 en het KNO_3 -gehalte varieert van

1-10 mmol/ltr. Getracht werd deze synthetische oplossingen zoveel mogelijk overeenkomst met de 1:2 extracten te doen vertonen.

Omdat in het 1:2 extract het Cl-gehalte ongeveer gelijk is aan het NO_3^- -gehalte en de tweewaardige ionen in de maerderheid zijn, werden oplossingen bereid van KNO_3 en NaCl in de verhouding 1:1 en aangevuld tot de gewenste ionensterkte met MgSO_4 .

Deze bereiding bleek de meeste moeilijkheden, die bij nabootsing van een 1:2 extract voorkomen (onoplosbaarheid van CaSO_4 in moederoplossing, te hoog Cl-gehalte in verband met storing etc.) te omzeilen.

De oplossingen werden als volgt bereid:

KNO_3 - en NaCl -gehalte verhouden zich steeds als 1:1.

Voor MgSO_4 -gehalte zie Tabel I.

KNO_3 mmol/ltr.					
MgSO_4 mmol/ltr.	1	3	5	8	10
I = { 0.02	4.5	3.5	2.5	1	-
0.04	9.5	8.5	7.5	6	5
0.06	14.5	13.5	12.5	11	10

Tabel I

MgSO_4 -gehalte in de synthetische oplossingen bij verschillende ionensterkte.

De grootste theoretische fout door SO_4^{2-} - en Cl^- -toevoeging wordt gemaakt bij 1 mmol KNO_3 /ltr. en $I = 0.06$.

$$\begin{aligned}
 [\text{Cl}^-] &= 1 & \text{KCl}^- &= 250 & f_{\text{NO}_3^-} &= f_{\text{Cl}^-} = 0.80 & f_{\text{SO}_4^{2-}} &= 0.41 \\
 [\text{NO}_3^-] &= 1 & \text{KSO}_4^{2-} &> 1000 & & & & \\
 E &= E_0 + 60 \log \left(a_{\text{NO}_3^-} + \frac{1}{K} a_{\text{Cl}^-} + \frac{1}{K} a_{\text{SO}_4^{2-}} \right) \\
 E &= E_0 + 60 \log \left(0.80 + \frac{1}{250} \times 0.8 + \frac{14.5}{1000} \times 0.41 \right) \\
 E &= E_0 + 60 \log (0.8 + 0.009)
 \end{aligned}$$

fout van ca 1%.

De synthetische oplossingen werden gemeten met de electrode.

Er werd ingesteld met standaarden, waarin I was resp. 0.02, 0.04 en 0.06. Steeds werden bij elke instelling alle oplossingen gemeten.

De standaarden werden ingesteld op concentratie. De ionensterkte van de standaarden, waarmee ingesteld werd 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.

Resultaat zie Tabel II, III en IV.

Tabel II: Instelling met standaarden, waarvan I = 0.02

concentratie in mval KNO ₃ /ltr.	mval KNO ₃ /ltr.				
	I = 0.02 meting	I = 0.04		I = 0.06	
		meting	na omrekening	meting	na omrekening.
1	1.00	0.94	0.99	0.92	1.00
3	2.97	2.86	3.00	2.76	3.01
5	4.90	4.79	5.03	4.63	5.05
8	8.04	7.63	8.01	7.40	8.07
10	10.04	9.46	9.93	9.32	10.16

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

concentratie in mval KNO ₃ /ltr.	mval KNO ₃ /ltr.				
	I = 0.02 meting	I = 0.04		I = 0.06	
		na omrekening	meting	meting	na omrekening.
1	1.04	0.99	1.01	0.96	1.00
3	3.10	2.95	2.99	2.87	2.98
5	5.23	4.98	4.99	4.83	5.02
8	8.34	7.94	7.95	7.75	8.06
10	10.37	9.87	9.87	9.73	10.12

Tabel IV: Instelling met standaarden, waarvan I = 0.06.

concentratie in mval KNO ₃ /ltr.	mval KNO ₃ /ltr.				
	I = 0.02		I = 0.04		I = 0.06
	meting	na omrekening	meting	na omrekening	meting.
1	1.07	0.98	1.04	1.00	0.99
3	3.23	2.97	3.07	2.96	2.95
5	5.38	4.94	5.16	4.98	4.95
8	8.59	7.89	8.20	7.92	8.07
10	10.72	9.85	10.17	9.82	10.14

Uit tabel II, III en IV blijkt duidelijk, dat de electrode-metingen activiteitsmetingen zijn.

Op het routinelaboratorium worden metingen gedaan met standaarden van alleen KNO₃. Deze hebben dus een verschil in ionensterkte met elkaar en met de te meten extracten. Om na te gaan, welke fout gemaakt wordt, worden synthetische oplossingen met I = 0.02, 0.04 en 0.06 gemeten, waarbij ingesteld wordt met standaarden van alleen KNO₃ (tabel V)

Tabel V: Instelling met standaarden zonder zouttoevoeging.

mval KNO_3 /ltr.	mval KNO_3 /ltr.			opl. zonder zouttoevoeging.
	I=0.02	I=0.04	I=0.06	
1	0.87	0.84	0.80	1.01
3	2.72	2.59	2.46	3.00
5	4.63	4.42	4.25	4.97
8	7.44	7.09	6.95	8.01
10	9.39	8.98	8.82	10.01

Aan de hand van het verband: $y = 0.893x + 0.154$, dat gevonden werd tussen N-distillatie en N-electrode in het 1:2 extract wordt de gemiddelde afwijking voor 1-10 mval N/ltr. gevonden als -6.1%.

De gemiddelde afwijking tengevolge van de ionensterkte bij de synthetische oplossingen is echter -12.6%, dus tweemaal zo hoog als in de praktijk.

Dit kan zijn oorzaak vinden in het feit, dat de ionensterkte van een 1:2 extract waarschijnlijk lager ligt dan 0.06 en I = 0.06 in Tabel V de grootste afwijking geeft. Tevens geven de laagste NO_3 -gehalten de grootste afwijking en meestal ligt het NO_3 -gehalte in de 1:2 extracten wat hoger.

Uit Tabel II, III, IV en V kunnen we concluderen, dat het beter zou zijn bij de metingen op het routinelaboratorium maatregelen te treffen in verband met de invloed van de ionensterkte. Correctie voor ionensterkte met behulp van geleidbaarheid geeft veel moeilijkheden. Beter lijkt het de ionensterkte van de standaarden aan te passen aan de gemiddelde ionensterkte van de te meten monsters. Deze gemiddelde ionensterkte is 0.04.

Uit Tabel III blijkt, dat bij de instelling met standaarden, waarvan I = 0.04 bij de monsters met I = 0.02 en I = 0.06 hoogstens een fout van 4.5% gemaakt wordt. Dit is voor ons aanvaardbaar, omdat een andere oplossing moeilijk te vinden is.

Van een verzameling monsters werd nu het NO_3 -gehalte bepaald, waarbij werd ingesteld met standaarden, waarvan I = 0.04.

Eerst waren de resultaten niet best, maar dit vond zijn oorzaak waarschijnlijk in het feit, dat voor de metingen het restant filtraat van het routinelaboratorium gebruikt werd, wat dan vaak al één dag oud was. Daarom werd een verzameling monsters op het researchlaboratorium 1:2 ingezet en in dit filtraat werden electrodebepalingen met standaarden

zonder zouten, standaarden I = 0.04 en destillatie uitgevoerd. Voor alle proeven werd op het researchlaboratorium de electrode zonder doorstroomsysteem gebruikt. De cijfers met standaarden (0.04) lagen gemiddeld 12.3% hoger dan de cijfers bepaald met standaarden zonder zouten. Dit wijst er op, dat gemiddeld bij meting met standaarden, waarvan I = 0.04 voor het 1:2 extract redelijk de concentratie gemeten wordt. Bij instelling met standaarden zonder zouten weken de cijfers van synthetische oplossingen namelijk 12.6% af van de concentratie. (zie Tabel V).

De cijfers gevonden met de destillatiemethode en met electrode (0.04) kwamen redelijk met elkaar overeen. Deze cijfers zijn opgenomen in Tabel VI. De gehalten gevonden met electrode (0.04) voor de KNO_3 -oplossingen (0.01 en 0.005 n) liggen veel te hoog, omdat deze oplossingen een lage ionensterkte hebben. Bij monsters met lage ionensterkte is een dergelijke afwijking dan ook te verwachten.

Lab.nr.	mval N/ltr.		Lab.nr.	mval N/ltr.		
	electrode st.z.z.	destillatie st. 0.04		electrode st.z.z.	destillatie st. 0.04	
49421	6.26	6.99	50981	1.55	1.82	1.70
49423	5.01	5.64	50982	2.70	3.05	2.83
49424	6.01	6.78	50983	3.96	4.40	4.54
49425	7.44	8.26	50984	2.66	3.09	2.87
49426	8.34	9.34	50985	3.78	4.31	3.90
49427	9.82	10.90	50986	3.22	3.78	3.60
49428	8.96	9.93	50987	4.55	5.22	5.15
49429	7.68	8.59	50988	2.01	2.36	2.46
49430	8.19	9.10	50989	0.71	0.88	0.95
49431	8.24	9.19	50990	2.33	2.75	2.34
49432	11.09	12.28	50991	3.49	4.01	3.76
49433	6.67	7.53	50992	3.21	3.71	3.51
49434	7.01	7.86	50993	2.45	2.87	2.71
49435	4.90	5.57	50994	2.75	3.20	2.89
49438	3.35	3.84	50995	4.46	5.12	5.86
49439	2.15	2.49	50996	1.54	1.84	2.30
49440	3.37	3.84	50999	7.15	8.03	7.92
0.01 n N	9.91	11.84	51000	2.40	2.81	2.67
0.005 n N	5.01	5.73				

Tabel VI

Soms komen in Tabel VI grote verschillen voor tussen N-destillatie en N-electrode (0.04). Het aantal keren, dat electrode (0.04) een betere overeenkomst met de destillatie vertoont dan electrode (z.z.) is echter in de meerderheid.

Daarom leek het beter voor de N-electrode-bepaling op het routine-laboratorium standaarden, waarvan $I = 0.04$ in gebruik te nemen.

Theoretisch is deze standaardkeuze beter en het zal in de praktijk moeten blijken of dit inderdaad zo is.

Met ingang van 6 mei 1974 werden KNO_3 -standaarden, waarvan $I = 0.04$ in gebruik genomen. De duplo-bepaling werd uitgevoerd door middel van destillatie.

Na een week ongeveer werden uit de bepaalde series 15 willekeurige series genomen. Uit deze series werden 150 monsters verzameld en het N-gehalte bepaald met electrode (0.04) en de destillatiemethode werden met elkaar vergeleken.

Hoewel vaak grote verschillen tussen de beide methoden voorkwamen (zowel positief als negatief) werd toch een goed verband gevonden. Het verband tussen beide methoden wordt gegeven door:

$$y = 1.0024x + 0.2102, \text{ waarbij } y = \text{electrode} \\ x = \text{destillatie.}$$

De waarde 1.0024 bleek bij toetsing echter niet betrouwbaar af te wijken van 1. De waarde 0.21 bleek voor 99% betrouwbaar te zijn. Daaruit kon geconcludeerd worden, dat y gemiddeld 0.21 hoger ligt dan x .

De correlatiecoëfficiënt werd gevonden als $r = 0.978$.

De tabel met 150 cijfers is opgenomen in bijlage I.

De regressielijn is opgenomen in figuur I.

Naar aanleiding van dit goede resultaat werd een voorschrift opgesteld. Dit voorschrift is opgenomen in bijlage II. Voor het oude voorschrift zie 1^e gedeelte NO_3 -verslag.

Storing: (zie ook 1^e gedeelte verslag)

Ter oriëntatie werd enige aandacht aan storing besteed.

Over het algemeen ligt in het 1:2 extract het chloorgehalte lager dan het N-gehalte.

In de synthetische oplossingen van tabel II, III, IV was het Cl-gehalte gelijk aan het N-gehalte. In dat geval werd geen storing waargenomen. De $\text{KSO}_4 > 10^{-3}$.

Aan 20 ml van 4 monsters en een oplossing van 5 mval KNO_3 /ltr. werd 20 ml MgSO_4 oplossing 0.05 m toegevoegd.

Vóór en na toevoeging werd gemeten. De 2^e meting werd gecorrigeerd voor ionensterkte en verdunning.

Voor deze berekening werd de ionensterkte van de 4 monsters op 0.04 geschat. Van 5 mmol KNO₃/ltr. kon de berekening precies gemaakt worden. (zie tabel VII). I standaarden = 0.04.

Tabel VII

Onderzoek op SO₄-storing.

Lab.nr.	mval N/ltr.		na omrekening.
	1 ^e meting	2 ^e meting	
48822	6.18	2.71	6.02
48823	6.14	2.72	6.04
48824	5.86	2.60	5.77
48825	4.56	1.99	4.42
5 mmol N/ltr.	5.52	2.24	4.88

$f = \frac{0.83}{0.75} \times 2$

$f = \frac{0.83}{0.76} \times 2$

$$I_{\text{mstr}} = 0.04 \quad f: 0.83$$

$$I_{(\text{mstr} + \text{SO}_4)} = 0.12 \quad f: 0.75$$

$$I_{\text{KNO}_3} = 0.005$$

$$I_{(\text{KNO}_3 + \text{SO}_4)} = 0.102 \quad f: 0.76$$

Uit tabel VII blijkt, dat bij een concentratie van SO₄²⁻, die tienmaal zo hoog is als de NO₃⁻-concentratie nog geen storing optreedt. Op grond van bovenstaande bevindingen werd een nader onderzoek naar storing niet nodig geacht.

Metingen in andere extracten dan 1:2 extracten:

Deze metingen worden over het algemeen op het researchlaboratorium uitgevoerd.

Omdat op het researchlaboratorium metingen worden verricht in allerlei extracten, zoals persextracten, verzadigings-, 1:2 en 1:1½ extracten en watermonsters is het onmogelijk een standaardlijn met een gemiddelde ionensterkte te kiezen.

Beter is het een Ionic strength adjustor-oplossing te vinden, die een voldoende hoge ionensterkte heeft om de eigen ionensterkte van de monsters als het ware te "verdrinken".

Voor het researchlaboratorium is het in tegenstelling tot het routine-laboratorium in het geheel geen bezwaar om voor de elektrodemetingen een ISA te gebruiken.

In de literatuur (Ariella Raveh, 1972) wordt als ISA Na-citraat genoemd.

Het citraat wordt door de fabrikant niet als storing genoemd, dus het gebruik van Na-citraat leek aantrekkelijk. Een 0.2 m. oplossing van Na-citraat heeft een ionensterkte van 1.2 m.

Bij gebruik van deze oplossing zal het Na-citraat 1:1 verdund moeten worden met het extract.

Het verschil in ionensterkte tussen het hoogste monster, waarvan normaal gesproken metingen verricht worden (persextracten) en het laagste monster zal na Na-citraattoevoeging verwaarloosbaar zijn.

$$\left. \begin{array}{l} \text{laagste monster : } I < 0.001 \\ \text{Na-citraat : } I = 1.2 \end{array} \right\} \text{na vermenging } I = 0.6050 \quad f\text{NO}_3 = 0.6051$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{hoogste monster : } I = 0.15 \\ \text{Na-citraat : } I = 1.2 \end{array} \right\} \text{na vermenging } I = 0.675 \quad f\text{NO}_3 = 0.590$$

Het verschil in activiteitsfactor is verwaarloosbaar.

0.2 m. Na-citraat bezit dus voldoende I om bij 1:1 vermenging met de monsters de eigen I van de monsters te "verdrinken".

Uiteraard zullen ook de standaarden 1:1 vermengd moeten worden met Na-citraat, zodat ook zij eenzelfde I hebben als de monsters.

Zeven synthetische KNO_3 -oplossingen werden 1:1 vermengd met Na-citraat, waarna het NO_3 -gehalte met de electrode werd bepaald.

Tevens werden op dezelfde wijze drie KNO_3 -oplossingen gemeten, waarvan de ionensterkte op 0.04 was gebracht.

De gebruikte standaarden waren eveneens vermengd met Na-citraat.

Zie voor resultaat tabel VIII.

gehalte mval KNO_3 /ltr.	gemeten mval NO_3 /ltr.
-----------------------------------	----------------------------------

2	2.01
3	2.98
4	3.99
6	5.96
7	7.03
8	7.99
9	9.02
1 I=0.04	1.00
5 I=0.04	4.98
10 I=0.04	10.15

Tabel VIII
Vergelijking van metingen met Na-citraat en werkelijke concentratie.

Aan de hand van Tabel VIII kunnen we concluderen, dat van storing

van het Na-citraat geen sprake is.

Enkele watermonsters werden nu beproefd na 1:1 vermenging met Na-citraat. Tevens werd het NH_4^+ en tot.N-gehalte bepaald. Over het algemeen ligt het met de electrode bepaalde gehalte iets hoger dan het met de destillatie bepaalde N-gehalte. De verschillen zijn echter niet tē groot. (zie tabel IX)

Lab.nr.	mval N/ltr.		
	gem.N-NH ₄	gem.N-NO ₃	gem.N-N
695	0.02	1.04	1.34
696	0.02	9.29	8.78
697	0.02	20.05	19.36
698	0.03	0.46	0.60
699	0.08	22.78	22.22
700	0.34	7.43	7.38
42	0.06	9.96	8.79
43	0.12	12.78	12.27
44	0.00	11.36	10.87
53	0.00	0.07	0.01
54	0.02	0.06	0.12
55	0.50	0.06	0.64
57	0.26	11.22	10.50
58	0.14	12.62	12.02
59	0.46	14.78	13.95

Tabel IX

Vergelijking N-cijfers bepaald na vermenging met Na-citraat met de electrode en bepaald door destillatie.

Ook enkele 1:2 extracten werden bepaald na vermenging met Na-citraat. Ook nu liggen de cijfers met de electrode iets hoger. (Tabel X).

Tabel X

Lab.nr.	N-dest.	mval N/ltr.				
		NO ₃ ^{I=0.04} -electr.	gem. electr. dest.	gem.electr.citr.	electr.citr.	
55601	2.85	3.03	2.94	3.18	3.14	3.23
55602	2.85	2.86	2.86	3.01	2.98	3.04
55603	2.70	2.48	2.59	2.85	2.93	2.77
55613	5.90	6.56	6.23	6.55	6.43	6.67
55614	2.35	2.60	2.48	2.45	2.36	2.54
55615	2.75	2.72	2.74	2.82	2.78	2.85
55616	2.05	2.22	2.14	2.22	2.10	2.35
55618	2.80	2.94	2.87	3.07	3.04	3.10
55619	3.60	4.19	3.90	4.24	4.09	4.38
55620	4.45	4.55	4.50	-		4.75

Ondanks de wat hogere cijfers bij bepaling van het N-gehalte met de specifieke electrode na vermenging met Na-citraat in vergelijking met de destillatiemethode lijkt deze methode voor gebruik op het researchlaboratorium toch heel goed bruikbaar.

Temeer omdat bij de bepaling van de synthetische oplossingen (tabel VIII) het bepaalde gehalte zo'n goede overeenkomst vertoonde met de concentratie, wordt besloten deze methode voor NO_3 -bepaling in gebruik te nemen.

De gebruikte standaardlijn loopt van 1-10 mval NO_3 /ltr. omdat in dat gebied de meeste monsters liggen.

Monsters boven 10 mval NO_3 /ltr. kunnen normaal verdund worden.

Voor monsters beneden 1 mval NO_3 /ltr. kan een speciale lage standaardlijn gebruikt worden van 0.1-1 mval NO_3 /ltr.

Concentratie-aflezing op de mV-meter bleek bij deze lage gehalten erg moeilijk, zodat het beter is in dit traject in mV af te lezen en een ijkcurve te tekenen. Deze curve loopt, zoals blijkt uit figuur II wat krom.

Er werd nu een voorschrift opgesteld voor gebruik van de specifieke electrode met Na-citraat. Voor het researchlaboratorium wordt geen doorstroomcel gebruikt. Dit is door de kleine hoeveelheden monsters niet nodig. Het voorschrift is opgenomen in bijlage III.

Nauwkeurigheid:

Met de millivoltmeter Corning model 101 is de nauwkeurigheid door de wijze van instellen tot op zekere hoogte te kiezen. Bij het traject van 1-10 kan een geprojecteerde uitslag op twee decimalen verkregen worden. Door afronden kan de uitslag op één decimaal nauwkeurig verkregen worden.

Deze nauwkeurigheid is vooral voor lage monsters niet hoog.

Bij gebruik op het routinelaboratorium worden door middel van de printer drie decimalen gegeven, zodat de uitslag op twee decimalen nauwkeurig verkregen wordt. Vergroting van de nauwkeurigheid voor het researchlaboratorium kan desgewenst geschieden door middel van een printer.

Conclusie:

Uit het onderzoek blijkt, dat de ionensterkte van de oplossingen bij bepaling met de nitraat-electrode grotere invloed heeft dan oor-

spronkelijk werd verwacht.

Het bleek nodig en mogelijk een afdoende oplossing te vinden voor het ondervangen van deze verschillen in ionensterkte.

Samenvatting:

Aan de hand van onderzoek werd een voorschrift opgesteld voor de NO_3 -bepaling in alle soorten extracten, waarbij de verschillen in ionensterkte geen invloed meer kunnen hebben op de bepaling.

Met ingang van mei 1974 werd voor de NO_3 -bepaling op het routine-laboratorium het nieuwe voorschrift in enkelvoud in gebruik genomen. Voor de duplo-bepaling en de potgrondmonsters wordt de N-destillatie uitgevoerd.

Met ingang van juni 1974 werd voor de NO_3 -bepaling op het research-laboratorium het nieuwe voorschrift in gebruik genomen.

Literatuur:

Ariella Raveh,

The adaptation of the nitrate-specific electrode for soil and
plant analysis.

Soil Science Vol. 116 no. 5 (1972) 388-389.

Lab.nr.	mval N/ltr.		Lab.nr.	mval N/ltr.	
	electrode	destillatie		electrode	destillatie
52161	2.75	3.30	52279	5.84	6.15
52162	1.80	2.05	52280	2.57	3.60
52163	3.09	3.60	52341	2.65	2.15
52164	3.52	2.90	52342	1.27	1.00
52165	2.43	2.50	52343	0.69	1.20
52166	2.81	2.65	52344	2.22	2.20
52167	1.88	1.90	52345	1.80	1.80
52168	3.10	2.80	52346	2.65	2.20
52169	1.61	1.50	52348	4.46	3.70
52171	3.23	3.20	52349	3.52	2.65
52211	5.28	6.65	52351	2.59	1.85
52212	9.45	9.05	52352	2.52	3.20
52213	8.45	8.10	52386	7.27	7.00
52214	10.92	11.50	52387	1.68	1.25
52215	12.93	12.50	52388	0.44	0.70
52216	7.78	8.00	52389	0.33	0.20
52217	5.43	4.15	52390	2.04	1.80
52218	5.62	5.05	52391	2.71	2.80
52219	5.94	6.05	52392	3.35	3.70
52220	4.79	4.05	52393	5.24	4.50
52241	5.32	4.35	52394	3.42	2.65
52242	0.75	0.90	52395	2.50	1.95
52243	2.67	2.80	52401	6.07	5.60
52244	2.94	2.95	52402	6.68	6.30
52245	4.83	4.15	52403	1.34	1.25
52246	5.45	4.30	52404	4.02	4.15
52247	2.99	2.45	52405	5.05	4.85
52248	4.25	3.55	52406	4.42	4.25
52249	3.56	3.40	52407	7.88	7.60
52250	1.12	1.20	52408	6.53	6.10
52271	3.52	3.45	52409	5.46	5.40
52272	4.96	5.70	52410	5.75	5.40
52273	4.96	4.65	52441	5.18	5.00
52274	4.71	5.75	52442	4.54	3.85
52275	1.06	1.30	52443	3.78	3.15
52276	2.79	2.90	52444	2.61	2.30
52277	2.51	2.35	52445	3.73	3.35
52278	2.34	1.90	52446	7.02	7.40

Lab.nr.	mval N/ltr.		Lab.nr.	mval N/ltr.	
	electrode	destillatie		electrode	destillatie
52448	5.84	5.00	52589	1.73	1.55
52449	6.14	5.25	52590	1.96	1.90
52450	3.55	3.00	52591	5.09	5.10
52451	3.36	2.85	52592	4.08	4.40
52466	3.09	2.75	52593	2.29	2.60
52467	1.91	1.60	52594	3.46	3.15
52468	1.28	0.90	52595	4.39	3.75
52469	2.07	2.00	52630	5.88	5.50
52470	8.09	6.45	52631	3.88	3.40
52471	4.63	4.45	52632	5.25	5.30
52472	5.83	5.20	52633	2.21	2.20
52473	3.93	3.35	52634	2.94	2.80
52474	2.65	2.40	52635	3.47	3.20
52475	4.80	4.40	52636	3.54	3.15
52510	3.04	2.80	52637	8.34	7.30
52511	4.45	4.15	52638	8.02	7.80
52512	4.63	4.40	52639	5.07	4.70
52513	5.68	4.90	52661	8.44	7.60
52515	2.74	2.30	52662	12.06	11.40
52516	2.98	2.75	52663	7.06	5.90
52517	3.68	3.00	52664	9.87	9.20
52518	6.89	7.55	52665	3.65	3.40
52519	3.87	3.15	52666	3.01	2.75
52520	4.83	3.90	52667	1.95	2.10
52541	3.48	3.80	52668	2.72	2.70
52542	3.30	2.45	52669	1.72	1.70
52543	1.01	1.80	52670	3.91	4.20
52544	10.15	11.80	52726	1.98	2.20
52545	5.72	5.00	52727	2.31	1.90
52546	2.77	3.20	52728	1.16	1.05
52547	4.58	4.50	52729	1.37	1.40
52548	2.39	2.40	52730	1.09	1.10
52549	4.30	3.95	52731	1.62	1.50
52550	3.90	3.90	52732	9.97	9.15
52586	3.92	3.30	52733	2.24	1.90
52587	2.62	2.50	52734	5.06	4.70
52588	1.73	1.30	52735	7.01	6.15

Nitraat-bepalingApparatuur:

potten, 175 ml, voorzien van ijkstreep op 120 ml.
trechters, polyaethyleen ϕ 15 cm.
filtreerpapier, G. Schut en Zonen, VF 215, ϕ 24 cm.
nitraat-electrode, Corning catalog no. 476134.
referentieëlectrode, Corning catalog no. 476109.
millivoltmeter, Corning model 104 vierkanaals digitale electrometer.
printer, Addo x.
vingerpompje, 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. De oplossing bewaren in een
 polyaethyleen fles.

standaardoplossingen,

1.0 mval NO_3 /ltr. : 4,0 ml. van oplossing I, 40 ml. van
 oplossing II en 38.0 ml. van oplos-
 sing III afpipetteren en aanvullen
 met gedemineraliseerd water tot
 200.0 ml.

5.0 mval NO_3 /ltr. : 20.0 ml. van oplossing I, 20.0 ml.
 van oplossing II en 30.0 ml. van op-
 lossing III, afpipetteren en aan-
 vullen met gedemineraliseerd water
 tot 200.0 ml.

10.0 mval NO_3 /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.

Vullen van de elektroden:

Referentieëlectrode: 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 toevoegen, daarna bovenste deel bevestigen. Doorstroomcel aanbrengen en controleren op luchtbellens. Zorg er steeds voor het membraan niet te raken.

Uitvoering van de analyse:

Voeg aan twee volumedelen gedemineraliseerd water één volume-deel verkruimelde veldvochtige grond toe. Het mengsel gedurende 20 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.

De electro-meter moet ingesteld zijn op: anion, monovalent, gemiddelde temperatuur, activiteit en operate.

Rate control op 1 x 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 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.

Controleer nu of standaard 5 een uitslag van 5.00 geeft.

Spoel voor de metingen het monster goed door en print de uitslag uit 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 NO_3 /liter.

Nitraat-bepaling

Apparatuur:

bekerglaasjes, 100 ml.
nitraat-electrode, Corning catalog no. 476134.
referentieëlectrode, Corning catalog no. 476109.
millivoltmeter, Corning model 101 digital electrometer.

Reagentia:

hoofdstandaardoplossing, 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.

tussenstandaardoplossing, 5 mval KNO_3 /ltr.
10.0 ml. hoofdstandaardoplossing afpipetteren en aanvullen tot 100.0 ml. met gedemineraliseerd water.

natriumcitraat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.2 m; p.a.
29.41 g natriumcitraat oplossen in 500 ml gedemineraliseerd water.

standaardoplossingen;

0.1 mval KNO_3 /ltr. :	2.0 ml.	van de tussenstandaardoplossing afpipetteren en aanvullen tot 100.0 ml. met gedemineraliseerd water.
0.2 mval KNO_3 /ltr. :	4.0 ml.	idem.
0.5 mval KNO_3 /ltr. :	10.0 ml.	idem.
1.0 mval KNO_3 /ltr. :	4.0 ml.	van de hoofdstandaardoplossing afpipetteren en aanvullen tot 200.0 ml. met gedemineraliseerd water.
5.0 mval KNO_3 /ltr. :	20.0 ml.	idem.
10.0 mval KNO_3 /ltr. :	40.0 ml.	idem.

Vullen van de elektroden:

Referentieëlectrode: 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 electrode: Vul deze opnieuw, wanneer de electrode leeg is of niet goed functioneert. Schroef het membraandopje van de electrode. Demonteer nu de gehele electrode en verwijder alle oude vloeistof.

Na het schoonmaken het onderste gedeelte van de electrode in elkaar schroeven. Met pipetje 0.4 ml vloeistof toevoegen, daarna het bovenste deel van de electrode bevestigen.

Zorg er steeds voor het membraan niet aan te raken.

Uitvoering van de analyse:

Van de pers-, verzadigings- en grondextracten, alsmede van de watermonsters en standaarden 10.0 ml afpipetteren in een beerglaasje van 100 ml. Hieraan toevoegen 10.0 ml nactraatoplossing. Meestal kan volstaan worden met de standaarden 1,5 en 10 mval NO_3 /ltr. Bij gebruik van deze standaarden kan in concentratie afgelezen worden.

Bij concentratie-aflezing electrometer als volgt instellen:

anion, monovalent, gemiddelde temperatuur, activiteit en operate.

Rate control op 1 x 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 beide elektroden in de hoogste standaard en stel calibrate in op 10.00.

Breng de electrode in de laagste standaard en stel slope in op 1.00 (op 100% houden). Raadpleeg voor nadere bijzonderheden de handleiding.

Controleer nu of standaard 5 een uitslag van 5.00 geeft.

Meet nu de monsters.

Controleer tijdens de metingen regelmatig standaard 5.00.

Controleer na de monsters alle standaarden.

Bij monsters lager dan 1.0 mval NO_3 /ltr. de standaardlijn van 0.1-1.0 mval NO_3 /ltr. gebruiken.

De aflezing kan nu beter in millivolts gebeuren.

Voor millivoltaflezing electrometer instellen op mV en operate.

Rate control op 1 x oplichten per $1\frac{1}{2}$ seconde instellen.

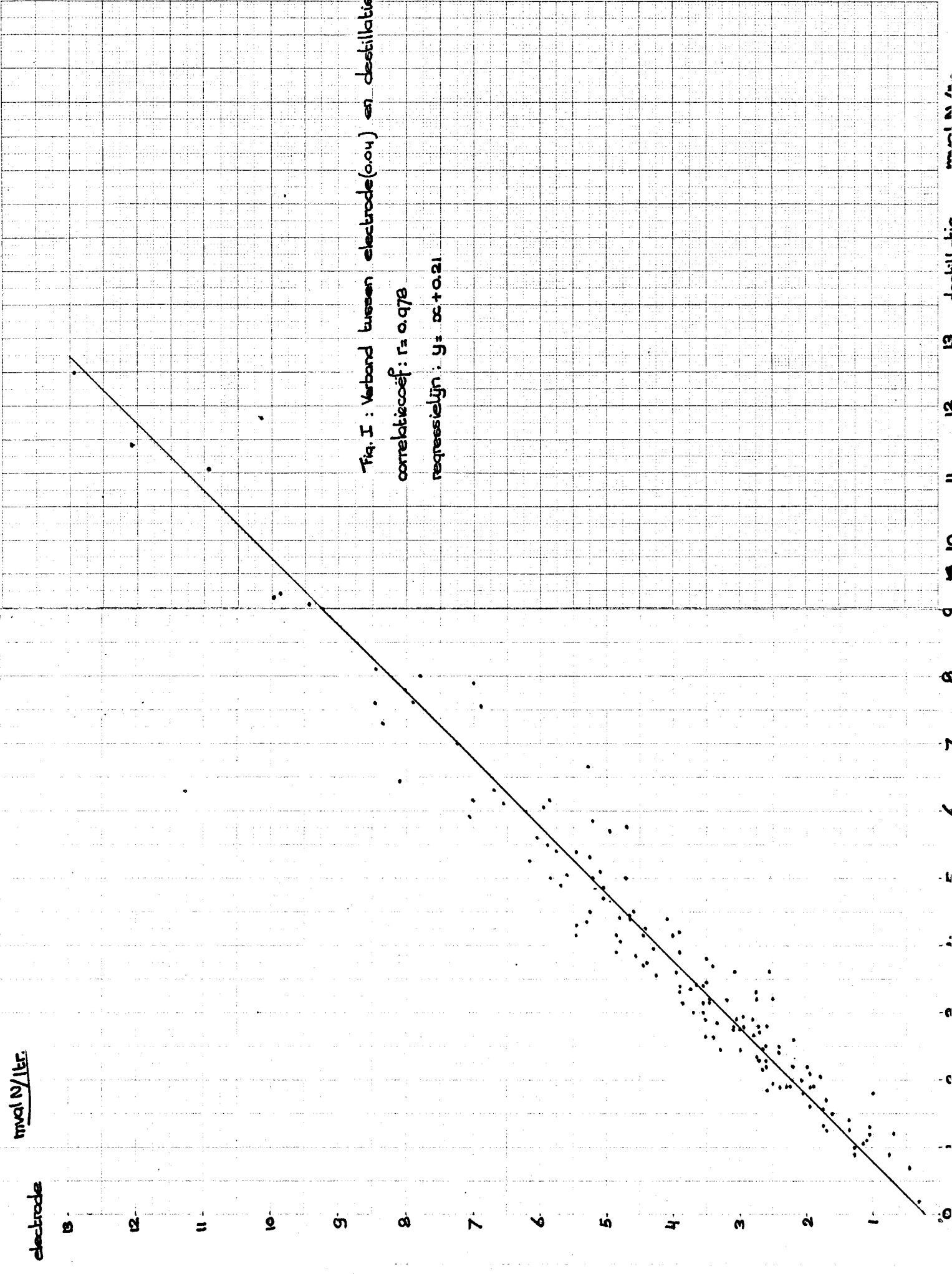
Meet eerst de standaardlijn, dan alle monsters en na afloop nogmaals de standaardlijn.

De ijkcurve uitzetten op half-logaritmisch papier, waar op de

mm-verdeling de mV-as wordt uitgezet en op de logaritmische verdeling de concentratie-as.

Berekening van de uitkomsten:

De via de aflezing of via de ijkcurve verkregen resultaten staan direct in mval NO_3 /liter.



mval / lit.

electrode

Fig. I : Verband tussen electrode (0.04) en destillatie

correlatiecoëf: $r = 0.978$

regressielijn: $y = x + 0.21$

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13

mgal NO₃/ltr.

