

II

(Besluiten waarvan de publikatie niet voorwaarde is voor de toepassing)

COMMISSIE

RICHTLIJN VAN DE COMMISSIE

van 22 juni 1977

betreffende de onderlinge aanpassing van de wetgevingen van de Lid-Staten inzake de bemonsterings- en analysemethoden voor meststoffen

(77/535/EEG)

DE COMMISSIE VAN DE EUROPESE
GEMEENSCHAPPEN,

Gelet op het Verdrag tot oprichting van de Europese
Economische Gemeenschap,

Gelet op Richtlijn 76/116/EEG van de Raad van
18 december 1975 betreffende de onderlinge aanpas-
sing van de wetgevingen van de Lid-Staten inzake
meststoffen ⁽¹⁾, inzonderheid op artikel 9, lid 2,

Overwegende dat bovenbedoelde richtlijn officiële
controles voor meststoffen voorschrijft, ten einde na
te gaan of aan de vereisten op grond van de com-
munautaire bepalingen inzake de kwaliteit en de
samenstelling van meststoffen is voldaan;

Overwegende dat de in deze richtlijn vervatte maat-
regelen in overeenstemming zijn met het advies van
het Comité voor de aanpassing van de richtlijnen in-
zake opheffing van de technische handelsbelemmerin-
gen in de sector meststoffen aan de technische voor-
uitgang,

HEEFT DE VOLGENDE RICHTLIJN VASTGESTELD:

Artikel 1

De Lid-Staten nemen alle dienstige maatregelen op-
dat, bij de officiële controles van EEG-meststoffen
die zijn voorgeschreven bij artikel 8, leden 1 en 2,
van Richtlijn 76/116/EEG van de Raad van 18 de-
cember 1975, de monsters worden genomen en de

analysemethoden worden toegepast overeenkomstig
het in de bijlage bij deze richtlijn bepaalde.

Artikel 2

1. De Lid-Staten doen uiterlijk op 19 december
1977 de nodige wettelijke of bestuursrechtelijke be-
palingen in werking treden, die nodig zijn om aan
deze richtlijn te voldoen en stellen de Commissie
daarvan onverwijld in kennis.

2. De Lid-Staten zien erop toe, dat de tekst van de
nationale wettelijke bepalingen die zij aanvaarden op
het gebied waarop deze richtlijn van toepassing is, ter
kennis van de Commissie wordt gebracht.

Artikel 3

Deze richtlijn is gericht tot de Lid-Staten.

Gedaan te Brussel, 22 juni 1977.

Voor de Commissie

Étienne DAVIGNON

Lid van de Commissie

⁽¹⁾ PB nr. L 24 van 30. 1. 1976, blz. 21.

BIJLAGE I

BEMONSTERINGSMETHODE VOOR DE CONTROLE VAN MESTSTOFFEN

INLEIDING

Een juiste bemonstering is moeilijk en eist de grootste zorgvuldigheid. Er kan daarom niet genoeg de nadruk gelegd worden op de noodzaak voor de officiële controle van meststoffen voldoende representatieve monsters te nemen.

De hierna beschreven methode van monsterneming moet nauwkeurig worden gevolgd door deskundigen met ervaring op het gebied van de traditionele bemonstering.

1. DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Onderstaande methoden beschrijven de wijzen van monsterneming voor de officiële controle van meststoffen, voor wat betreft kwaliteit en samenstelling. De aldus verkregen monsters worden representatief geacht voor de bemonsterde partijen.

2. MONSTERNEMERS

De monsters worden genomen door deskundige functionarissen die daartoe door de Lid-Staten zijn gemachtigd.

3. DEFINITIES

Partij: Hoeveelheid van een produkt die een eenheid vormt en waarvan aangenomen wordt dat ze uniforme kenmerken bezit.

Ondermonster: Een hoeveelheid die op een bepaald punt uit de partij is genomen.

Verzamelmonster: Het geheel van ondermonsters van dezelfde partij.

Deelmonster: Een gedeelte dat representatief is voor het verzamelmonster en dat wordt verkregen door verkleinen van dit verzamelmonster.

Eindmonster: Een representatief gedeelte van het deelmonster.

4. APPARATUUR

4.1. De bemonsteringsapparaten moeten zijn vervaardigd uit materiaal dat de kenmerken van de te bemonsteren produkten materieel niet beïnvloedt. Deze apparaten kunnen door de Lid-Staten worden goedgekeurd.

4.2. Aanbevolen apparatuur voor de bemonstering van vaste meststoffen

4.2.1. *Bemonstering met de hand*

4.2.1.1. Schop met platte bodem en verticale randen.

4.2.1.2. Boor met lange gleuf of met een in vakken ingedeelde gleuf. De afmetingen van de boor moeten zijn aangepast aan de kenmerken van de partij (diepte van de verpakking, afmetingen van de zak, enz.) en aan de grootte van de deeltjes waaruit de meststof is samengesteld.

4.2.2. *Mechanische bemonstering*

Voor de bemonstering van meststoffen die in beweging zijn, mag gebruik worden gemaakt van goedgekeurde mechanische apparaten.

- 4.2.3. *Monsterverdeling*
- Voor het nemen van ondermonsters, alsmede voor de bereiding van deelmonsters en van eindmonsters, mag gebruik worden gemaakt van apparaten waarmee het monster in ongeveer gelijke delen kan worden verdeeld.
5. KWANTITATIEVE VEREISTEN
- 5.1. **Partij**
- De grootte van de partij moet het mogelijk maken dat ieder deel van deze partij kan worden bemonsterd.
- 5.2. **Ondermonsters**
- 5.2.1. *Onverpakte meststoffen* *Minimum aantal ondermonsters*
- 5.2.1.1. Partijen van niet meer dan 2,5 ton: 7.
- 5.2.1.2. Partijen van meer dan 2,5 ton maar niet meer dan 80 ton: $\sqrt{20}$ maal het aantal ton waaruit de partij is samengesteld ⁽¹⁾.
- 5.2.1.3. Partijen van meer dan 80 ton: 40.
- 5.2.2. *Verpakte meststoffen* *Minimum aantal te bemonsteren verpakkingen* ⁽²⁾.
- 5.2.2.1. VERPAKKINGEN MET EEN INHOUD VAN MEER DAN 1 KG:
- 5.2.2.1.1. Partijen samengesteld uit minder dan 5 verpakkingen: alle verpakkingen.
- 5.2.2.1.2. Partijen samengesteld uit 5 tot en met 16 verpakkingen: 4.
- 5.2.2.1.3. Partijen samengesteld uit 17 tot en met 400 verpakkingen: $\sqrt{\text{uit het aantal verpakkingen waaruit de partij is samengesteld}}^{\text{(1)}}$.
- 5.2.2.1.4. Partijen samengesteld uit meer dan 400 verpakkingen: 20.
- 5.2.2.2. VERPAKKINGEN MET EEN INHOUD VAN NIET MEER DAN 1 KG: 4.
- 5.3. **Verzamelmonster**
- Per partij is een enkel verzamelmonster vereist. De totale massa van de deelmonsters die bestemd zijn om het verzamelmonster te vormen, mag niet minder bedragen dan de hierna vermelde hoeveelheden:
- 5.3.1. *Onverpakte meststoffen:* 4 kg.
- 5.3.2. *Verpakte meststoffen*
- 5.3.2.1. Verpakkingen met een inhoud van meer dan 1 kg: 4 kg.
- 5.3.2.2. Verpakkingen met een inhoud van niet meer dan 1 kg: gewicht van de inhoud van 4 oorspronkelijke verpakkingen.
- 5.4. **Eindmonsters**
- Na eventuele verkleining worden uit het verzamelmonster eindmonsters verkregen. Ten minste één eindmonster moet worden geanalyseerd. De voor de analyse bestemde hoeveelheid van het eerste monster mag niet minder bedragen dan 500 g.

⁽¹⁾ Indien de uitkomst een gebroken getal is, moet dit getal op het eerstvolgende hogere gehele getal worden afgerond.

⁽²⁾ Voor de verpakkingen waarvan de inhoud niet meer dan 1 kg bedraagt, vormt de inhoud van een oorspronkelijke verpakking één ondermonster.

6. INSTRUCTIES BETREFFENDE DE BEMONSTERING, DE BEREIDING EN DE VERPAKKING VAN DE MONSTERS
- 6.1. **Algemene opmerkingen**
De monsters moeten zo snel mogelijk genomen en bereid worden met inachtneming van de nodige voorzorgsmaatregelen dat zij representatief blijven voor de bemonsterde partij.
De bemonsteringsapparatuur alsmede de oppervlakken en recipiënten die bestemd zijn voor de monsters moeten schoon en droog zijn.
- 6.2. **Ondermonsters**
De ondermonsters moeten op willekeurige wijze uit de gehele partij worden genomen. De massa's ervan moeten ongeveer gelijk zijn.
- 6.2.1. **Onverpakte meststoffen**
De partij moet op denkbeeldige wijze in een aantal ongeveer gelijke delen worden verdeeld. Op willekeurige wijze moet een aantal delen worden gekozen overeenkomstig het aantal onder 5.2 vermelde ondermonsters en er moet minstens één monster uit elk van deze delen worden genomen.
Indien het bij het bemonsteren van onverpakte meststoffen niet mogelijk is te voldoen aan de vereisten van 5.1 kan de bemonstering worden uitgevoerd wanneer de te bemonsteren partij in beweging is (laden of lossen). In dat geval kunnen monsters worden genomen van willekeurig gekozen delen als boven aangegeven terwijl zij in beweging zijn.
- 6.2.2. **Verpakte meststoffen**
Nadat het vereiste aantal te bemonsteren verpakkingen genomen is, zoals in 5.2 is aangegeven, moet uit de inhoud van elke verpakking een gedeelte worden genomen. Eventueel dienen de monsters te worden genomen nadat de verpakkingen afzonderlijk zijn geledigd.
- 6.3. **Bereiding van de verzamelmonsters**
De ondermonsters worden samengevoegd zodat één enkel verzamelmonster tot stand komt.
- 6.4. **Bereiding van de eindmonsters**
Elk verzamelmonster wordt zorgvuldig gemengd⁽¹⁾. Verklein daartoe, indien nodig, het verzamelmonster tot ten minste 2 kg (deelmonster) hetzij met behulp van een mechanische monsterverdelers, hetzij door verdeling in kwartieren.
Bereid vervolgens minstens drie eindmonsters van ongeveer gelijke massa die aan de in 5.4 vermelde kwantitatieve eisen beantwoorden. Elk monster moet in een daartoe geschikt luchtdicht recipiënt worden overgebracht. Alle nodige voorzorgen moeten worden genomen om elke wijziging van de kenmerken van het monster te voorkomen.
7. VERPAKKING VAN DE EINDMONSTERS
De recipiënten of verpakkingen moeten zodanig verzegeld en geëtiketteerd worden (het etiket moet deel uitmaken van de verzegeling) dat het onmogelijk is deze te openen zonder het zegel te beschadigen.
8. BEMONSTERINGSRAPPORT
Voor elke monsterneming moet een bemonsteringsrapport worden opgesteld, op grond waarvan de bemonsterde partij op ondubbelzinnige wijze kan worden geïdentificeerd.
9. BESTEMMING VAN DE MONSTERS
Voor elke partij moet zo spoedig mogelijk aan een laboratorium dat met de analyse is belast, ten minste één eindmonster worden toegezonden, te zamen met de aanwijzingen, noodzakelijk voor de analyse.

⁽¹⁾ Maak, indien nodig, de brokstukken fijn (door ze eventueel van de massa te scheiden en vervolgens het geheel weer samen te voegen).

BIJLAGE II

METHODEN VOOR ANALYSE VAN MESTSTOFFEN

Inhoudstabel

ALGEMENE OPMERKINGEN	7
1. BEREIDING VAN HET MONSTER, BESTEMD VOOR DE ANALYSE ..	7
2. STIKSTOF	9
2.1. Bepaling van ammoniumstikstof	9
2.2. Bepaling van nitraat- en ammoniumstikstof	19
2.2.1. volgens Ulsch	19
2.2.2. volgens Arnd	21
2.2.3. volgens Devarda	23
2.3. Bepaling van stikstof totaal	28
2.3.1. in nitraatvrije kalkstikstof	28
2.3.2. in nitraathoudende kalkstikstof	30
2.3.3. in ureum	33
2.4. Bepaling van cyaanamidestikstof	35
2.5. Fotometrische bepaling van biureet in ureum	38
2.6. Bepaling van de gehalten aan stikstof in verschillende bindingsvormen, indien zij naast elkaar voorkomen	41
2.6.1. in meststoffen die nitraatstikstof, ammoniumstikstof, ureumstikstof en cyaanamidestikstof bevatten	41
2.6.2. in meststoffen die nitraatstikstof, ammoniumstikstof en ureumstikstof bevatten	55
3. FOSFOR	62
3.1. Extractie	62
3.1.1. door mineraalzuur	62
3.1.2. door 2 % mierenzuur	63
3.1.3. door 2 % citroenzuur	64
3.1.4. door neutraal ammoniumnitraat	65
3.1.5. door alkalisch ammoniumcitraat	68
3.1.5.1. volgens Petermann bij 65 °C	68
3.1.5.2. volgens Petermann bij kamertemperatuur	70
3.1.5.3. volgens Joulie	71
3.1.6. door water	73
3.2. Bepaling van fosfor in extracten	74
4. KALIUM	77
4.1. Bepaling van kalium, oplosbaar in water	77

5.	MAGNESIUM	81
5.1.	Bepaling van magnesium, oplosbaar in water.....	81
6.	CHLOOR	85
6.1.	Bepaling van chloor van chloriden bij afwezigheid van organische stof	85
7.	FIJNHEID	88
7.1.	Bepaling van de fijnheid volgens de droge methode	88
7.2.	Bepaling van de fijnheid van zachte natuurfosfaten	89

ALGEMENE OPMERKINGEN

Laboratoriumbenodigdheden

De normale laboratoriumbenodigdheden zijn in de beschrijvingen van de methoden alleen dan nader omschreven wanneer het gaat om kolven of pipetten met een gegeven inhoud. In het algemeen dient dit materiaal goed gereinigd te zijn, vooral bij de bepalingen van zeer kleine hoeveelheden van een element.

Controlebepalingen

Het is noodzakelijk bij de bepalingen van tevoren het goed functioneren van de apparatuur en de juiste uitvoering van de analysetechniek te controleren met behulp van chemische verbindingen waarvan de samenstelling vaststaat (b.v. ammoniumsulfaat, monokaliumfosfaat).

De te analyseren meststoffen kunnen echter chemisch zo zijn samengesteld, dat foutieve resultaten verkregen kunnen worden wanneer het analysevoorschrift niet strikt wordt gevolgd. Bovendien zijn een zeker aantal bepalingen zuiver conventioneel en hebben betrekking op produkten met een ingewikkelde chemische samenstelling. Indien het laboratorium beschikt over referentiemonsters met een bekende samenstelling of bekende eigenschappen, wordt aanbevolen deze te gebruiken.

Methode 1

BEREIDING VAN HET MONSTER, BESTEMD VOOR DE ANALYSE

1. DOEL

Dit voorschrift beschrijft de methode voor het bereiden van het analysemonster uit het eindmonster.

2. BEGINSSEL

De behandeling van een eindmonster, ontvangen op het laboratorium is een opeenvolging van bewerkingen, meestal zeven, fijnmalen en homogeniseren, zodanig uitgevoerd dat:

- enerzijds de kleinste afgewogen hoeveelheden, voorgeschreven in de analysemethoden, representatief zijn voor het laboratoriummonster,
- anderzijds de oplosbaarheden in de verschillende extractievloeistoffen niet merkbaar worden beïnvloed door het fijnmaken.

3. APPARATUUR

Monsterverdeler (facultatief).

Zeven met maaswijdten van 200 μm en 500 μm .

Flessen van 250 ml, die hermetisch afgesloten kunnen worden.

Porseleinen mortier met stamper of laboratoriummolen.

4. **KEUZE VAN DE UIT TE VOEREN BEHANDELING**
Opmerking vooraf
Indien een produkt zich ertoe leent, heeft slechts een representatief gedeelte van het eindmonster te worden bewaard.
- 4.1. **Eindmonsters die niet mogen worden fijngemaakt**
Kalksalpeter, kalkmagnesiumsalpeter, natronsalpeter, chilisalpeter, kalkstikstof, nitraathoudende kalkstikstof, ammoniumsulfaat, ammoniumnitraat met meer dan 30 % N, ureum, thomasslakkenmeel, gedeeltelijk ontsloten natuurfosfaat, dubbelkalkfosfaat, gloeifosfaat, aluminiumcalciumfosfaat, zacht natuurfosfaat.
- 4.2. **Eindmonsters die niet mogen worden fijngemaakt worden**
Het betreft hier produkten, waarin bepalingen verricht moeten worden zonder voorafgaand fijnmaken (b.v. fijnheid) en andere bepalingen na fijnmaken.
Zij omvatten alle mengmeststoffen, waarvan de fosfaatbron bestaat uit: thomasslakkenmeel, aluminiumcalciumfosfaat, gloeifosfaat, zacht natuurfosfaat en gedeeltelijk ontsloten natuurfosfaat.
Deel hiertoe het eindmonster in twee zo identiek mogelijke delen met behulp van de monsterverdeler of volgens de methode van verdelen in kwartieren.
- 4.3. **Eindmonsters waarin alle bepalingen in het fijngemaakte monster verricht moeten worden**
Hierbij heeft slechts een representatief gedeelte van het eindmonster fijngemaakt te worden. Het betreft hier alle andere meststoffen van de lijst, niet genoemd onder 4.1 of 4.2.
5. **UITVOERING**
Zeef het gedeelte van het eindmonster, bedoeld onder 4.2 en 4.3 snel door een zeef met maaswijdte van 0,5 mm. Maak hetgeen op de zeef blijft liggen fijn; zorg daarbij dat er geen fijner produkt ontstaat dan strikt nodig is en zeef dit dan af. Dit fijnmaken moet zodanig geschieden, dat het analysemateriaal niet noemenswaardig warmer wordt. Herhaal de bewerkingen zoveel maal als nodig is, om alles door de zeef te doen gaan. Voer alle handelingen zo snel mogelijk uit, ten einde verlies of opname van bestanddelen (water, ammoniak, enz.) te voorkomen. Breng het fijngemaakte en gezeefde materiaal in zijn geheel in een schone fles en sluit deze hermetisch.
Voor ieder analyse-inweging moet het gehele monster zorgvuldig worden gehomogeniseerd.
6. **BIJZONDERE GEVALLEN**
- a) **Meststoffen met meerdere soorten kristallen**
Deze meststoffen ontmengen dikwijls snel. Zij moeten daarom zodanig fijngemaakt worden, dat zij een zeef met maaswijdte van 0,2 mm geheel kunnen passeren. Voorbeeld: mengsel van ammoniumfosfaat en kalisalpeter. In deze gevallen verdient het aanbeveling het gehele eindmonster fijn te maken.
- b) **Zeefrest die moeilijk fijn te maken is en die geen waardegevende bestanddelen bevat**
Weeg het residu, verwijder het en breng op de analyseresultaten de hiervoor berekende correctie aan.
- c) **Produkten die door warmte kunnen ontleden**
Het fijnmaken moet zodanig geschieden, dat elke warmte-ontwikkeling wordt vermeden. In zulke gevallen verdient het aanbeveling fijn te maken met behulp van een mortier. Voorbeeld: mengmeststoffen, die calciumcyanamide of ureum bevatten.
- d) **Abnormaal vochtige produkten of produkten die bij het fijnmaken gaan kleven**
Om zeker te zijn van een bepaalde mate van homogeniteit dient men een zeef te kiezen met die minimale maaswijdte, waardoor brokstukken na fijndrukken erop met de hand of met een stamper nog passeren. Dit kan het geval zijn bij mengsels waarvan bepaalde bestanddelen kristalwater bevatten.

Methoden 2

/ STIKSTOF

Methode 2.1

BEPALING VAN AMMONIUMSTIKSTOF

1. DOEL

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de bepaling van ammoniumstikstof.

2. TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode is van toepassing op alle stikstofmeststoffen, met inbegrip van samengestelde meststoffen, waarin de stikstof uitsluitend aanwezig is in de vorm van hetzij ammoniumzouten, hetzij ammonium- en nitraatzouten.

Zij is niet van toepassing op meststoffen, die ureum, cyaanamide of andere organische stikstofverbindingen bevatten.

3. BEGINSEL

Ammoniak wordt door een overmaat natriumhydroxide vrijgemaakt, overgedestilleerd en opgevangen in een bekende hoeveelheid gesteld zwavelzuur. De overmaat zuur wordt getitreerd met gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing.

4. REAGENTIA

Gedestilleerd of gedeïoniseerd water, vrij van kooldioxide en van alle stikstofhoudende verbindingen.

4.1. Verdund zoutzuur: meng 1 volumedeel zoutzuur ($d = 1,18$) met 1 volumedeel water.

4.2. Zwavelzuur 0,1 N, gesteld

4.3. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing, vrij van carbonaten, 0,1 N, gesteld

} voor variant a).

4.4. Zwavelzuur 0,2 N, gesteld

4.5. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing, vrij van carbonaten, 0,2 N, gesteld

} voor variant b) (zie noot 2 onder 7.2).

4.6. Zwavelzuur 0,5 N, gesteld

4.7. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing, vrij van carbonaten, 0,5 N, gesteld

} voor variant c) (zie noot 2 onder 7.2).

4.8. Natriumhydroxide-oplossing ca. 300 g/l ($d = 1,33$), vrij van ammoniak.

4.9. Indicatoroplossingen

- 4.9.1. Mengindicator
- Oplossing A: los op 1 g methylrood in 37 ml natriumhydroxide-oplossing 0,1 N en vul aan met water tot 1 liter.
- Oplossing B: los op 1 g methyleenblauw in water en vul aan met water tot 1 liter.
- Meng 1 volumedeel oplossing A met 2 volumedelen oplossing B.
- Deze indicator is in zuur milieu violet, in neutraal milieu grijs en in alkalisch milieu groen. Gebruik 0,5 ml (10 druppels) van deze indicatoroplossing.
- 4.9.2. Methylroodindicator
- Los op 0,1 g methylrood in 50 ml ethanol 95 %, vul aan met water tot 100 ml en filtreer zo nodig.
- Deze indicator (4 à 5 druppels) kan in plaats van de hiervoor genoemde worden gebruikt.
- 4.10. Puimsteen, gegranuleerd, met zoutzuur gewassen en gegloeid.
- 4.11. Ammoniumsulfaat, p.a.
5. APPARATUUR
- 5.1. Destillatietoestel bestaande uit een rondbodemkolf van passende grootte, verbonden met een koeler via een spatbol, die op afdoende wijze overspatten van vloeistofdelen verhindert.
- Noot 1
- De verschillende typen goedgekeurde en aanbevolen apparatuur zijn met alle technische bijzonderheden weergegeven in de figuren 1, 2, 3 en 4.
- 5.2. Pipetten van 10, 20, 25, 50, 100 en 200 ml, klasse A.
- 5.3. Maatkolf van 500 ml.
- 5.4. Roteerapparaat met 35 à 40 omwentelingen per minuut.
6. MONSTERVOORBEREIDING
- Zie methode 1.
7. UITVOERING
- 7.1. Bereiding van de oplossing, bestemd voor de analyse
- Onderzoek of het monster oplosbaar is in water van kamertemperatuur in een verhouding van 2 % (m/v). Weeg vervolgens op 0,001 g nauwkeurig — volgens de aanwijzingen van tabel 1 — een hoeveelheid af van 5 of 7 of 10 g van het voor de analyse voorbereide monster en breng deze over in een maatkolf van 500 ml. Handel verder, al naar gelang van het resultaat van het onderzoek naar de oplosbaarheid, als volgt:
- a) *produkten die volledig oplosbaar zijn in water*
- Voeg aan de maatkolf een hoeveelheid water toe, voldoende om het monster in oplossing te brengen, zwenk om totdat het monster volledig is opgelost, vul aan met water, en meng zorgvuldig.
- b) *produkten die niet volledig oplosbaar zijn in water*
- Voeg aan de maatkolf toe 50 ml water en vervolgens 20 ml zoutzuur (4.1). Zwenk om en laat staan, totdat een eventuele kooldioxide-ontwikkeling is beëindigd. Voeg toe 400 ml water en laat gedurende 1/2 uur roteren in het roteerapparaat (5.4). Vul aan met water, meng en filtreer door een droog filter in een droge ontvanger.

7.2. Analyse van de oplossing

Breng, naar gelang van de gekozen variant, in de ontvanger van het destillaat, de nauwkeurig afgemeten hoeveelheid gesteld zwavelzuur, aangegeven in tabel 1. Voeg de juiste hoeveelheid van de gekozen indicator (4.9.1 of 4.9.2) toe en eventueel nog water, om een volume te verkrijgen van ten minste 50 ml. Het uiteinde van de allonge aan de koeler dient zich onder het oppervlak van het gestelde zuur in de ontvanger te bevinden.

Pipetteer, met behulp van een precisiepipet, volgens de aanwijzingen van de tabel een aliquoot deel van de heldere oplossing ⁽¹⁾ in de destillatiekolf van het apparaat. Voeg vervolgens water toe tot een totaal volume van ca. 350 ml en enkele puimsteenkorrels (4.10) om het koken te vergemakkelijken.

Zet het destillatieapparaat in elkaar. Voeg aan de inhoud van de destillatiekolf toe — met de nodige voorzorg om elk ammoniakverlies te voorkomen — 10 ml geconcentreerde natriumhydroxide-oplossing (4.8), of 20 ml dezelfde oplossing indien voor het in oplossing brengen van het analysemateriaal 20 ml zoutzuur (4.1) is gebruikt. Verwarm de destillatiekolf geleidelijk, ten einde een te snelle ontwikkeling van het ammoniakgas te voorkomen. Destilleer, nadat de inhoud van de kolf aan de kook is gebracht, met een snelheid van ongeveer 100 ml per 10 à 15 minuten tot een totaal volume van het destillaat van ongeveer 250 ml ⁽²⁾. Laat, wanneer geen ammoniakontwikkeling meer te verwachten is, de ontvanger zakken, zodat het uiteinde van de allonge zich boven het vloeistofoppervlak bevindt.

Controleer met een geschikt reagens of het nu nog overkomende destillaat vrij is van ammoniak. Spoel de buitenzijde van de allonge af met een weinig water en titreer de overmaat zuur met de gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing, die voorgeschreven is voor de gekozen variant (zie noot 2).

Noot 2

Men mag voor het terugtitreren gestelde oplossingen van een andere titer gebruiken, mits voor het titreren niet meer gebruikt wordt dan 40 à 45 ml.

7.3. Blancobepaling

Verricht een blancobepaling onder dezelfde omstandigheden en neem deze in aanmerking bij het berekenen van het eindresultaat.

7.4. Controlebepaling

Controleer vóór het uitvoeren van de analyses de goede werking van het apparaat en de juiste toepassing van de werkwijze met behulp van een aliquoot deel van een vers bereide oplossing van ammoniumsulfaat (4.11), dat de voor de gekozen variant maximale hoeveelheid stikstof bevat.

8. UITDRUKKING VAN HET RESULTAAT

Druk het resultaat van de analyse uit in procenten ammoniumstikstof in de meststof, zoals deze voor onderzoek is ontvangen.

9. BIJLAGEN

Neem noot 1 van 5.1 „Apparatuur” in acht. Zij verwijst voor de technische bijzonderheden van de verschillende typen apparatuur, gebruikt in dit voorschrift, naar de figuren 1, 2, 3 en 4.

⁽¹⁾ De hoeveelheid ammoniumstikstof, die het afgepipetteerde aliquoot deel bevat, moet ongeveer bedragen:

- 0,05 g voor variant a),
- 0,10 g voor variant b),
- 0,20 g voor variant c).

⁽²⁾ De koeling moet zodanig geregeld zijn, dat een constante stroom condensatievloeistof verkregen wordt. Er dient naar gestreefd te worden de destillatie in 30 à 40 minuten te beëindigen.

Tabel 1

Bepaling van ammoniumstikstof en van ammonium- en nitraatstikstof in meststoffen

Tabel met af te wegen hoeveelheid, verdunning en uit te voeren berekening voor elk van de varianten a), b) en c) van de methode

Variant a)

Grootste hoeveelheid te destilleren stikstof: 50 mg.

Zwavelzuur 0,1 N in de opvangkolf: 50 ml.

Terugtitreren met NaOH en KOH 0,1 N.

Gegarandeerd gehalte van de meststof (% N)	Af te wegen hoeveelheid (g)	Aanvullen tot (ml)	Te nemen voor de destillatie (ml)	Uitdrukking van het resultaat (1) (% N = (50 - A) × F)
0- 5	10	500	50	(50 - A) · 0,14
5-10	10	500	25	(50 - A) · 0,28
10-15	7	500	25	(50 - A) · 0,40
15-20	5	500	25	(50 - A) · 0,56
20-40	7	500	10	(50 - A) · 1,00

Variant b)

Grootste hoeveelheid te destilleren stikstof: 100 mg.

Zwavelzuur 0,2 N in de opvangkolf: 50 ml.

Terugtitreren met NaOH of KOH 0,2 N.

Gegarandeerd gehalte van de meststof (% N)	Af te wegen hoeveelheid (g)	Aanvullen tot (ml)	Te nemen voor de destillatie (ml)	Uitdrukking van het resultaat (1) (% N = (50 - A) × F)
0- 5	10	500	100	(50 - A) · 0,14
5-10	10	500	50	(50 - A) · 0,28
10-15	7	500	50	(50 - A) · 0,40
15-10	5	500	50	(50 - A) · 0,56
20-40	7	500	20	(50 - A) · 1,00

Variant c)

Grootste hoeveelheid te destilleren stikstof: 200 mg.

Zwavelzuur 0,5 N in de opvangkolf: 35 ml.

Terugtitreren met NaOH of KOH 0,5 N.

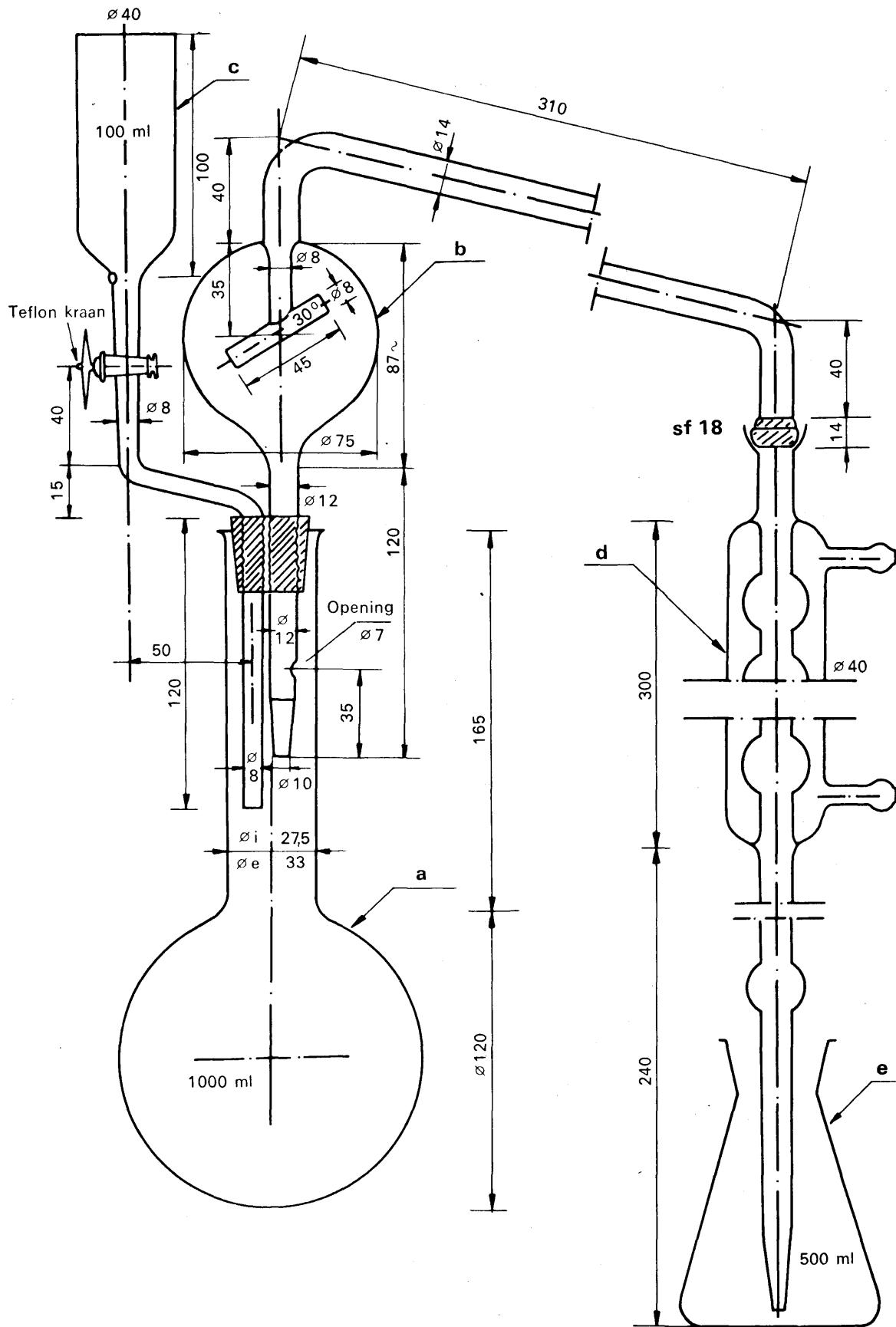
Gegarandeerd gehalte van de meststof (% N)	Af te wegen hoeveelheid (g)	Aanvullen tot (ml)	Te nemen voor de destillatie (ml)	Uitdrukking van het resultaat (1) (% N = (35 - A) × F)
0- 5	10	500	200	(35 - A) · 0,175
5-10	10	500	100	(35 - A) · 0,350
10-15	7	500	100	(35 - A) · 0,500
15-20	5	500	100	(35 - A) · 0,7
20-40	5	500	50	(35 - A) · 1,4

(1) In de formules voor het uitdrukken van het resultaat betekenen:

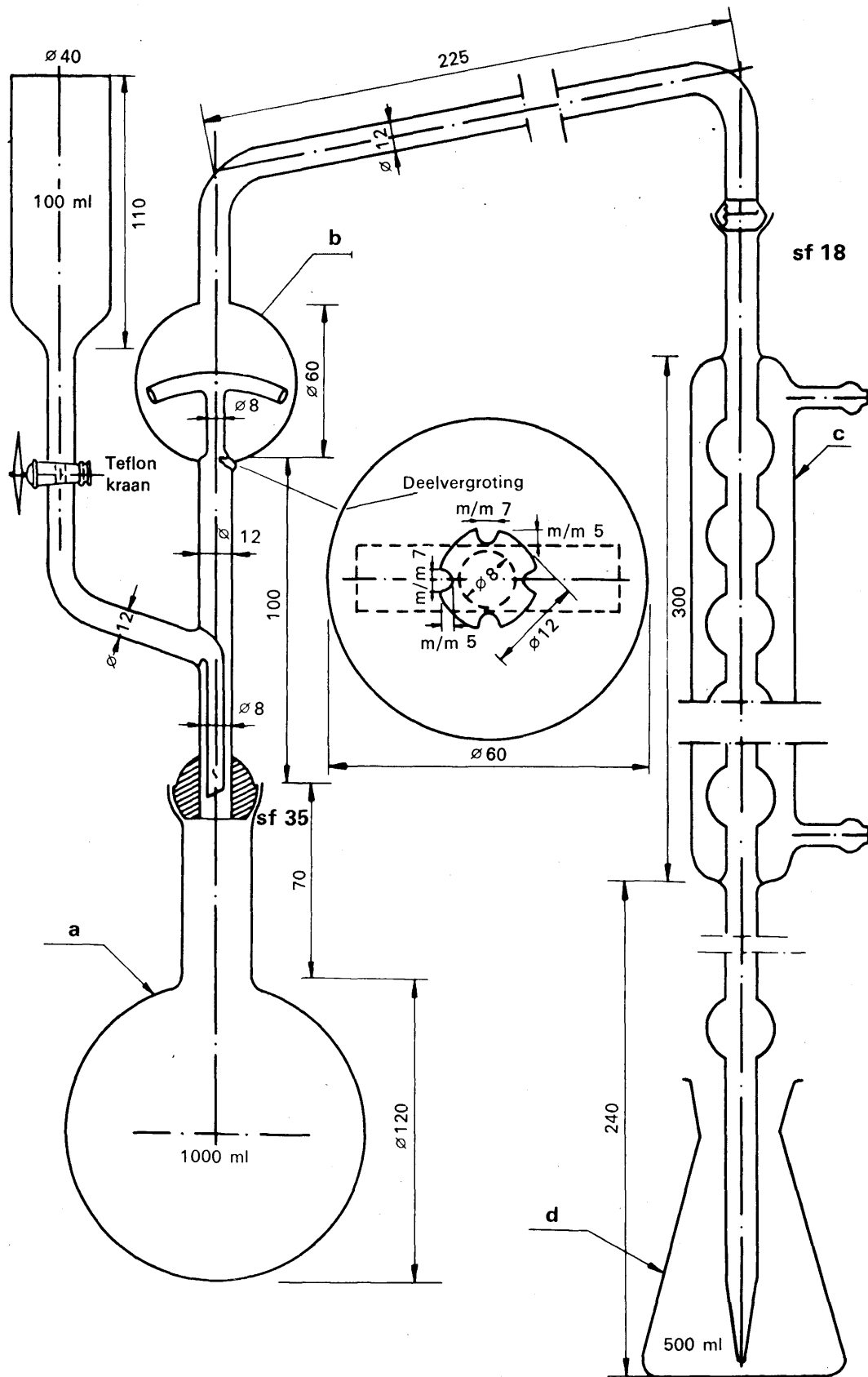
50 of 35 = ml gesteld zwavelzuur in de opvangkolf,

A = ml NaOH of KOH die voor het terugtitreren nodig zijn,

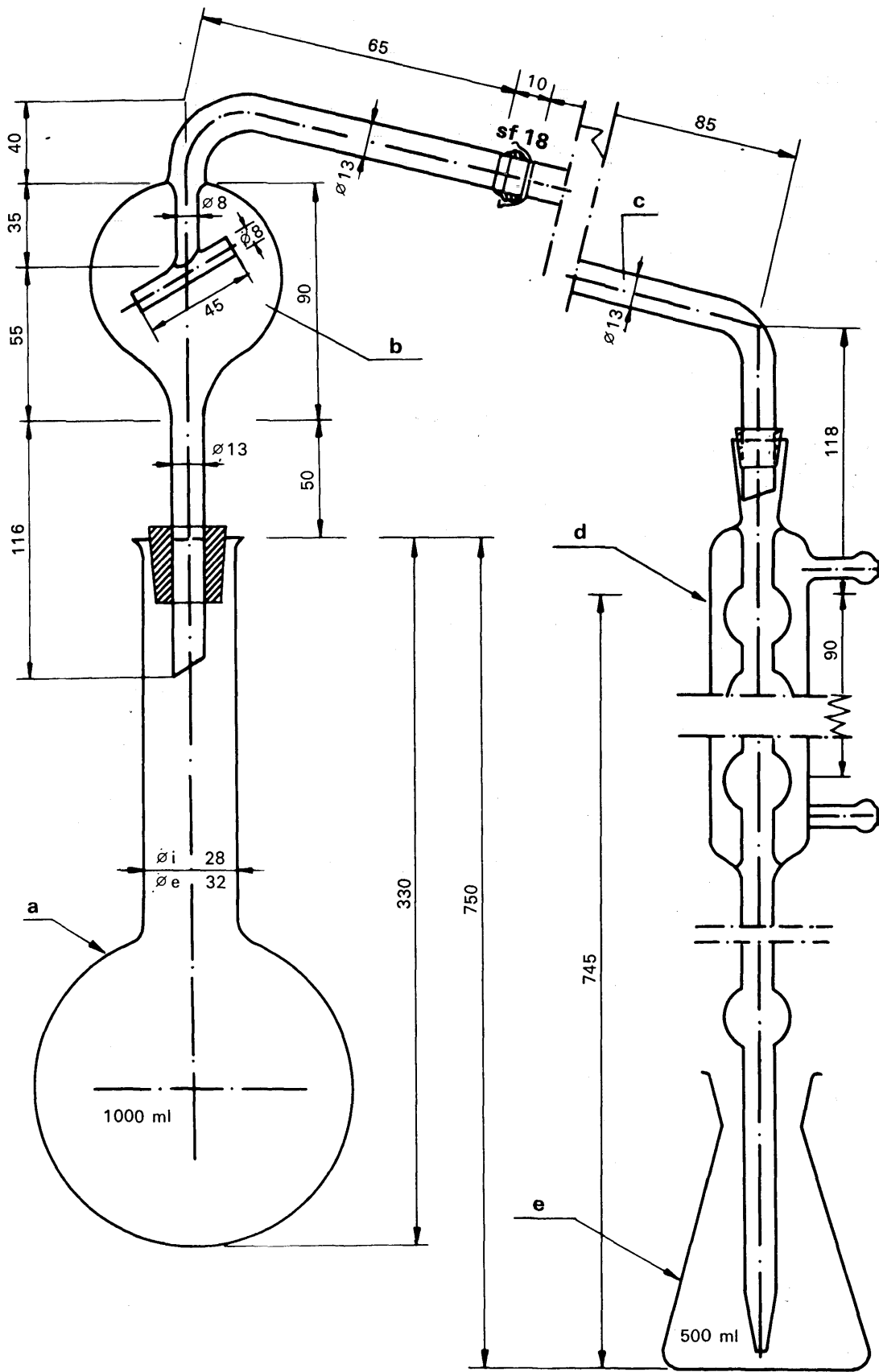
F = factor, die betrekking heeft op de afgewogen hoeveelheid, die hoeveelheid oplossing, de afgepipeteerde hoeveelheid van de oplossing en het volumetrische equivalent.



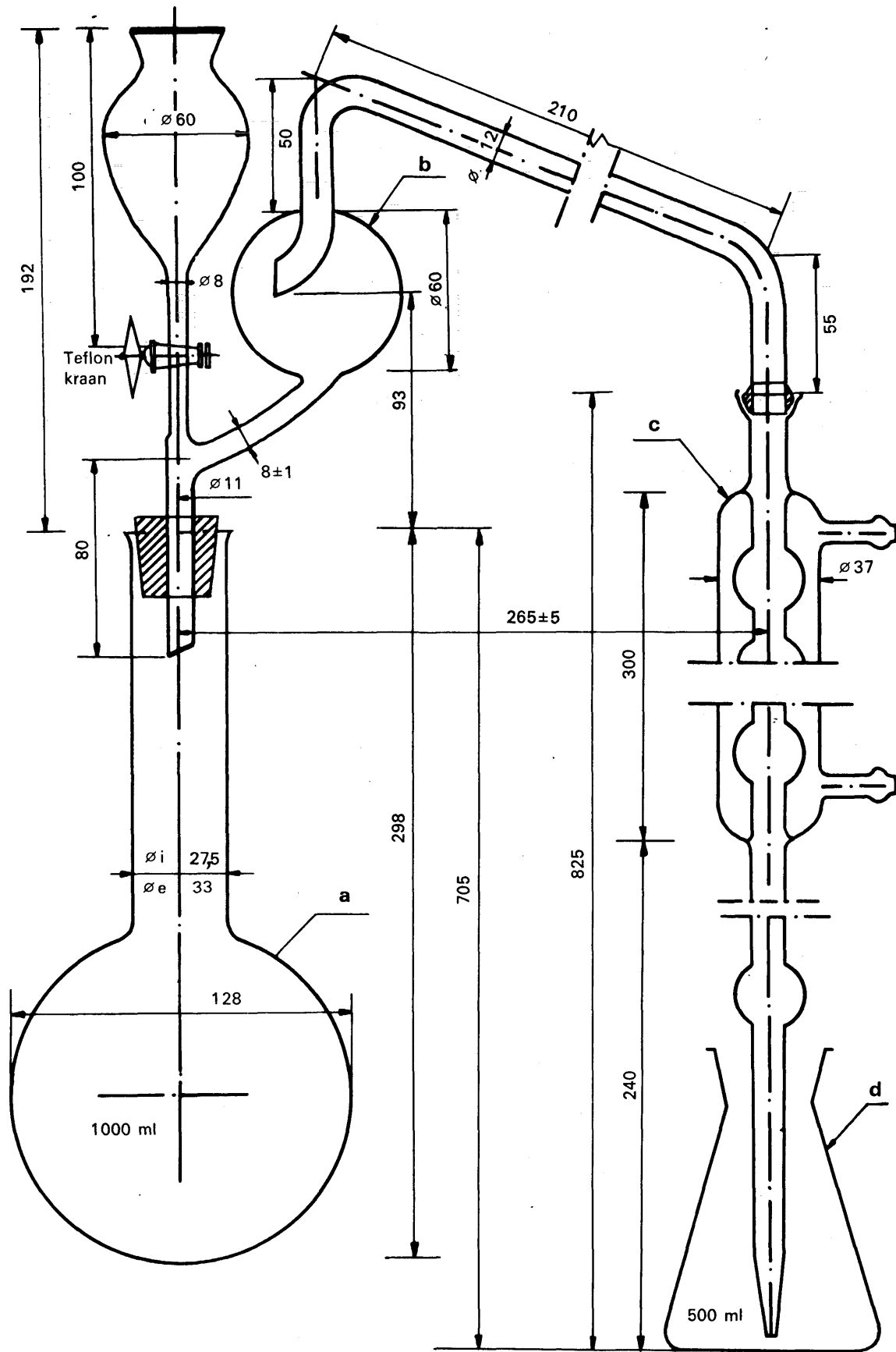
Figuur 1



Figuur 2



Figuur 3



Figuur 4

Verklaring van figuren 1, 2, 3 en 4

Figuur 1

- a) Rondbodempkolf van 1 000 ml met lange hals met omgezette rand.
- b) Hevelbuis (destillatie-opzet) met spatbol en kogelslijpstuk „18” aan de afvoerszijde. (Dit kogelslijpstuk naar de koeler kan vervangen worden door een geschikt verbindingsstuk van rubber.)
- c) Vultrechter met teflon kraan voor toevoeging van natriumhydroxide-oplossing. (De kraan kan ook vervangen worden door een slangverbinding van rubber met Hofmann-klem.)
- d) Bolkoeler (zes bollen) met kogelslijpstuk „18” aan de bovenkant; aan de onderkant is de koeler via een rubberslang verbonden met een glazen allonge. Indien de verbinding met de hevelbuis door middel van een rubberslang tot stand wordt gebracht, wordt het kogelslijpstuk vervangen door een passende slanglijf.
- e) Opvangkolf van 500 ml.

De apparatuur bestaat uit glas, dat bij gebruik geen alkali aan het destillaat afgeeft.

Figuur 2

- a) Rondbodempkolf van 1 000 ml met korte hals en kogelslijpstuk „35”.
- b) Hevelbuis (destillatie-opzet) met spatbol en kogelslijpstuk „35” aan de toevoerszijde en „18” aan de afvoerszijde en voorzien van een zijaansluiting met vultrechter met teflon kraan voor toevoeging van natriumhydroxide-oplossing.
- c) Bolkoeler (zes bollen) met kogelslijpstuk „18” aan de bovenkant en aan de afvoerszijde via een rubberslang verbonden met een glazen allonge.
- d) Opvangkolf van 500 ml.

De apparatuur bestaat uit glas, dat bij gebruik geen alkali aan het destillaat afgeeft.

Figuur 3

- a) Rondbodempkolf van 1 000 (750) ml met lange hals met omgezette rand.
- b) Hevelbuis (destillatie-opzet) met spatbol en kogelslijpstuk „18” aan de afvoerszijde.
- c) Gebogen verbindingsbuis met kogelslijpstuk „18” aan de toevoerszijde en schuin uitlopend aan de afvoerszijde. De verbinding met de hevelbuis kan, in plaats van met een kogelslijpstuk, ook met een rubberslang tot stand worden gebracht.
- d) Bolkoeler (zes bollen), aan de afvoerszijde via een rubberslang verbonden met een glazen allonge.
- e) Opvangkolf van 500 ml.

De apparatuur bestaat uit glas, dat bij gebruik geen alkali aan het destillaat afgeeft.

Figuur 4

- a) Rondbodemkolf van 1 000 ml met lange hals met omgezette rand.
- b) Hevelbuis (destillatie-opzet) met spatbol en kogelslijpstuk „18” aan de afvoerszijde en voorzien van een zijaansluiting met vultrechter met teflon kraan voor toevoeging van natronloog. (De kogelslijpstukverbinding met de koeler kan ook worden vervangen door een geschikt verbindingstuk van rubber en de kraan door een slangverbinding van rubber met een geschikte Hofmann-klem.)
- c) Bolkoeler (zes bollen) met kogelslijpstuk „18” aan de toevoerszijde en aan de afvoerszijde via een rubberslang verbonden met een glazen allonge. Indien de verbinding met de hevelbuis door middel van een rubberslang tot stand wordt gebracht, dan wordt het slijpstuk vervangen door een passende slangolijf.
- d) Opvangkolf van 500 ml.

De apparatuur bestaat uit glas, dat bij gebruik geen alkali aan het destillaat afgeeft.

Methoden 2.2

BEPALING VAN NITRAAT- EN AMMONIUMSTIKSTOF

Methode 2.2.1

BEPALING VAN NITRAAT- EN AMMONIUMSTIKSTOF VOLGENS ULSCH

1. DOEL

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de bepaling van nitraat- en ammoniumstikstof met reductie volgens Ulsch.

2. TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode is van toepassing op alle stikstofmeststoffen, met inbegrip van samengestelde meststoffen, waarin de stikstof uitsluitend aanwezig is als nitraatstikstof of als nitraat- en ammoniumstikstof.

3. PRINCIPE

Nitraten en eventueel aanwezige nitrieten worden in zuur milieu met behulp van metallisch ijzer gereduceerd tot ammoniak. De ammoniak wordt door een overmaat natriumhydroxide vrijgemaakt, overgedestilleerd en opgevangen in een bekende hoeveelheid gesteld zwavelzuur. De overmaat zuur wordt getitreerd met gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing.

4. REAGENTIA

Gedestilleerd of gedeïoniseerd water, vrij van kooldioxide en van alle stikstofhoudende verbindingen.

4.1. Verdund zoutzuur: meng 1 volumedeel HCl ($d = 1,18$) met 1 volumedeel water.

4.2. Zwavelzuur 0,1 N, gesteld.

4.3. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing, vrij van carbonaten, 0,1 N, gesteld.

4.4. Zwavelzuur ca. 300 g/l, vrij van ammoniak.

4.5. IJzerpoeder p.a., gereduceerd met waterstof (de voorgeschreven hoeveelheid ijzer dient ten minste 0,05 g nitraatstikstof te kunnen reduceren).

4.6. Natriumhydroxide-oplossing, ca. 300 g/l ($d = 1,33$), vrij van ammoniak.

4.7. Indicatoroplossingen

4.7.1. Mengindicator

Oplossing A: los op 1 g methylrood in 37 ml natriumhydroxide-oplossing 0,1 N en vul aan met water tot 1 liter.

Oplossing B: los op 1 g methyleenblauw in water en vul aan met water tot 1 liter.

Meng 1 volumedeel oplossing A met 2 volumedelen oplossing B.

Deze indicator is in zuur milieu violet, in neutraal milieu grijs en in alkalisch milieu groen. Gebruik van deze indicator 0,5 ml (10 druppels).

- 4.7.2. Methylroodindicator
Los op 0,1 g methylrood in 50 ml ethanol 95 %, vul aan met water tot 100 ml en filtreer zo nodig. Deze indicator (4 à 5 druppels) kan in plaats van de hiervoor genoemde worden gebruikt.
- 4.8. Puimsteen, gegranuleerd, met zoutzuur gewassen en gegloeid.
- 4.9. Natriumnitrat, p.a.
5. APPARATUUR
Zie methode 2.1.
6. MONSTERVOORBEREIDING
Zie methode 1.
7. UITVOERING
- 7.1. **Bereiding van de te analyseren oplossing**
Zie methode 2.1.
- 7.2. **Analyse van de oplossing**
Breng een nauwkeurig afgemeten hoeveelheid van 50 ml gesteld zwavelzuur, zoals aangegeven in tabel 1 behorende bij methode 2.1 (variant a), in de opvangkolf en voeg hierbij de benodigde hoeveelheid van de gekozen indicator (4.7.1 of 4.7.2). Het uiteinde van de koelbuis dient onder het oppervlak van de gestelde oplossing in de opvangkolf te reiken.
Pipetteer met behulp van een precisiepipet overeenkomstig de richtlijnen van tabel 1, behorende bij methode 2.1 (variant a) een hoeveelheid van de heldere oplossing in de destillatiekolf van het apparaat.
Voeg toe 350 ml water, 20 ml zwavelzuur 300 g/l (4.4), zwenk goed om en voeg dan 5 g gereduceerd ijzer (4.5) toe. Spoel met behulp van een spuitfles met enkele milliliters water de hals van de kolf af en plaats hierop een kleine glazen trechter met lange steel. Plaats de kolf gedurende een uur op een kokend waterbad en spoel daarna de steel van de trechter af met enkele milliliters water.
Voeg bij de inhoud van de kolf — met de nodige voorzorgen om elk ammoniakverlies te voorkomen — 50 ml van de geconcentreerde natriumhydroxyde-oplossing (4.6) of 60 ml van dezelfde oplossing, indien voor het oplossen van het te analyseren monster 20 ml zoutzuur 1 + 1 (4.1) is gebruikt. Destilleer de ammoniak daarna volgens de aanwijzingen van methode 2.1.
- 7.3. **Blancobepaling**
Verricht onder dezelfde omstandigheden een blancobepaling en neem deze in aanmerking bij het berekenen van het eindresultaat.
- 7.4. **Controlebepaling**
Controleer vóór de analyse de goede werking van de apparatuur en de juiste toepassing van de analyse met een bekende hoeveelheid van een versbereide oplossing van natriumnitrat p.a. (4.9), welke 0,045 à 0,050 g stikstof bevat.
8. **UITDRUKKING VAN HET RESULTAAT**
Druk het resultaat van de analyse uit in procenten nitraatstikstof of nitraat- en ammoniumstikstof te zamen, aanwezig in de meststof zoals deze voor onderzoek is ontvangen.

Methode 2.2.2

BEPALING VAN NITRAAT- EN AMMONIUMSTIKSTOF VOLGENS ARND

1. DOEL

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de bepaling van nitraat- en ammoniumstikstof met reductie volgens Arnd (gemodificeerd voor de drie varianten a), b), c)).

2. TOEPASSINGSGEBIED

Zie methode 2.2.1.

3. PRINCIPE

Nitraten en eventueel aanwezige nitrieten worden in een neutrale waterige oplossing gereduceerd tot ammoniak met behulp van een metaallegering bestaande uit 60 % koper (Cu) en 40 % magnesium (Mg) (legering volgens Arnd), bij aanwezigheid van magnesiumchloride ($MgCl_2$). De ammoniak wordt overgedestilleerd en opgevangen in een bekende hoeveelheid gesteld zwavelzuur. De overmaat zuur wordt getitreerd met een gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing van voorgeschreven sterkte.

4. REAGENTIA

Gedestilleerd of gedeïoniseerd water, vrij van kooldioxide en van alle stikstofhoudende verbindingen.

4.1. Verdund zoutzuur: meng 1 volumedeel HCl ($d = 1,18$) met 1 volumedeel water.

4.2. Zwavelzuur 0,1 N, gesteld
4.3. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing, vrij van carbonaten, 0,1 N, gesteld

} voor variant a) (zie methode 2.1).

4.4. Zwavelzuur 0,2 N, gesteld
4.5. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing, vrij van carbonaten, 0,2 N, gesteld

} voor variant b) (zie noot 2, methode 2.1).

4.6. Zwavelzuur 0,5 N, gesteld
4.7. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing, vrij van carbonaten, 0,5 N, gesteld

} voor variant c) (zie noot 2, methode 2.1).

4.8. Natriumhydroxide-oplossing, ca. 2 N.

4.9. Legering volgens Arnd p.a.: korrelgrootte kleiner dan 1,0 mm.

4.10. Magnesiumchloride-oplossing 200 g/l

Breng 200 g magnesiumchloride p.a. ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) in een platbodenkolf van 1 liter en los op in ongeveer 600 ml water. Voeg toe 15 g magnesiumsulfaat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) om schuimvorming tegen te gaan.

Voeg na oplossing 2 g magnesiumoxide en enige puimsteenkorrels toe en concentreer door koken de suspensie tot circa 200 ml (hierdoor worden eventueel aanwezige sporen ammoniak verwijderd). Koel af, vul aan tot 1 liter en filtreer.

4.11. Indicatoroplossingen

4.11.1. Mengindicator

Oplossing A: los op 1 g methylrood in 37 ml natriumhydroxide-oplossing 0,1 N en vul aan met water tot 1 liter.

Oplossing B: los op 1 g methyleenblauw in water en vul aan met water tot 1 liter.

Meng 1 volumedeel oplossing A met 2 volumedelen oplossing B.

Deze indicator is in zuur milieu violet, in neutraal milieu grijs en in alkalisch milieu groen. Gebruik van deze indicator 0,5 ml (10 druppels).

4.11.2. Methylroodindicator

Los op 0,1 g methylrood in 50 ml ethanol 95 %, vul aan met water tot 100 ml en filtreer zo nodig. Deze indicator (4 à 5 druppels) kan in plaats van de hiervoor genoemde worden gebruikt.

4.11.3. Congoroodindicator

Los op 3,0 g congorood in 1 liter warm water, koel af en filtreer zo nodig. In plaats van beide hiervoor genoemde indicatoren kan de congoroodindicator gebruikt worden voor het neutraliseren van de zure extracten vóór de destillatie. Neem dan hiervan 0,5 ml voor elke 100 ml van de te neutraliseren oplossing.

4.12. Puimsteen gegraneerd, met zoutzuur gewassen en gegloeid.

4.13. Natriumnitraat p.a.

5. APPARATUUR

Zie methode 2.1.

6. MONSTERVOORBEREIDING

Zie methode 1.

7. UITVOERING

7.1. Bereiding van de te analyseren oplossing

Zie methode 2.1.

7.2. Analyse van de oplossing

Breng naar gelang van de gekozen variant in de opvangkolf van het destillaat de nauwkeurig afgemeten hoeveelheid zwavelzuur aangegeven in tabel 1 van methode 2.1. Voeg de juiste hoeveelheid van de gekozen indicator (4.11.1 of 4.11.2) toe en eventueel nog water om een volume te krijgen van ten minste 50 ml. Het uiteinde van de allonge aan de koeler dient zich onder het oppervlak van het gestelde zuur in de opvangkolf te bevinden.

Pipetteer met behulp van een precisiepipet volgens de aanwijzingen van de tabel een aliquoot deel van de heldere oplossing in de destillatiekolf van het apparaat. Voeg vervolgens water toe tot een totaal volume van ca. 350 ml (zie noot 1), 10 g legering volgens Arnd (4.9), 50 ml magnesiumchloride-oplossing (4.10) en enkele stukjes puimsteen (4.12) om het koken te vergemakkelijken. Verbind de kolf snel met het destillatie-apparaat. Verwarm zacht gedurende ca. een half uur; verhit dan sterker en destilleer de ammoniak over. Zet het destilleren gedurende ongeveer een uur voort. Na deze tijd moet het residu in de kolf stroopachtig zijn. Titreer na het destilleren de overmaat zuur in de opvangkolf volgens de in methode 2.1 gegeven aanwijzingen.

Noot 1

Indien de oplossing van de meststof zuur is — door toevoegen van 20 ml verdund zoutzuur (4.1) bij de bereiding van de oplossing — neutraliseer dan het voor onderzoek genomen deel van de oplossing als volgt: voeg toe aan de destillatiekolf, waarin de afgepipetteerde hoeveelheid gebracht is, ongeveer 250 ml water, de nodige hoeveelheid indicatoroplossing (4.11.1, 4.11.2 of 4.11.3) en meng zorgvuldig.

Neutraliseer met natriumhydroxide-oplossing 2 N (4.8) en maak daarna weer opnieuw zuur met een druppel zoutzuur 1 + 1 (4.1). Handel verder als beschreven onder 7.2 (tweede alinea).

7.3. Blancobepaling

Verricht onder dezelfde omstandigheden een blancobepaling en neem deze in aanmerking bij het berekenen van het eindresultaat.

7.4. Controlebepaling

Controleer vóór de analyse de goede werking van de apparatuur en de juiste toepassing van de methode met een bekende hoeveelheid van een versbereide oplossing van natriumnitrat p.a. (4.13), welke, afhankelijk van de gekozen variant, 0,050 g tot 0,150 g stikstof bevat.

8. UITDRUKKING VAN HET RESULTAAT

Zie methode 2.2.1 volgens Ulsch.

Methode 2.2.3

BEPALING VAN NITRAAT- EN AMMONIUMSTIKSTOF VOLGENS DEVARDA

1. DOEL

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de bepaling van nitraat- en ammoniumstikstof met reductie volgens Devarda gemodificeerd voor de drie varianten a), b), c).

2. TOEPASSINGSGEBIED

Zie methode 2.2.1.

3. PRINCIPE

Nitraten en eventueel aanwezige nitrieten worden in sterk alkalisch milieu gereduceerd tot ammoniak met behulp van een metaallegering, bestaande uit 45 % aluminium (Al), 5 % zink (Zn) en 50 % koper (Cu) (Devarda-legering). De ammoniak wordt overgedestilleerd en opgevangen in een bekende hoeveelheid gesteld zwavelzuur. De overmaat zuur wordt getitreerd met een gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing van voorgeschreven sterkte.

4. REAGENTIA

Gedestilleerd op gedeïoniseerd water, vrij van kooldioxide en van alle stikstofhoudende verbindingen.

4.1. Verdund zoutzuur: meng 1 volumedeel HCl ($d = 1,18$) met 1 volumedeel water.

4.2. Zwavelzuur 0,1 N, gesteld

4.3. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing, vrij van carbonaten, 0,1 N, gesteld

} voor variant a) (zie methode 2.1).

4.4. Zwavelzuur 0,2 N, gesteld

4.5. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing, vrij van carbonaten, 0,2 N, gesteld

} voor variant b) (zie noot 2, methode 2.1).

4.6. Zwavelzuur 0,5 N, gesteld

4.7. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing, vrij van carbonaten, 0,5 N, gesteld

} voor variant c) (zie noot 2, methode 2.1).

4.8. Legering volgens Devarda p.a.

Korrelgrootte 90-100 % kleiner dan 0,25 mm, 50-75 % kleiner dan 0,075 mm.

Het verdient aanbeveling verpakkingen in flessen met inhoud van ten hoogste 100 g te gebruiken.

4.9. Natriumhydroxide-oplossing, ca. 300 g/l ($d = 1,33$), vrij van ammoniak.

4.10. Indicatoroplossingen

4.10.1. Mengindicator

Oplossing A: los op 1 g methylrood in 37 ml natriumhydroxide-oplossing 0,1 N en vul aan met water tot 1 liter.

Oplossing B: los op 1 g methyleenblauw in water en vul aan met water tot 1 liter.

Meng 1 volumedeel oplossing A met 2 volumedelen oplossing B.

Deze indicator is in zuur milieu violet, in neutraal milieu grijs en in alkalisch milieu groen. Gebruik van deze indicator 0,5 ml (10 druppels).

- 4.10.2. Methylroodindicator
Los op 0,1 g methylrood in 50 ml ethanol 95 %; vul aan met water tot 100 ml en filtreer zo nodig. Deze indicator (4 à 5 druppels) kan in plaats van de hiervoor genoemde worden gebruikt.
- 4.11. Ethanol 95 à 96 %.
- 4.12. Natriumnitrat p.a.
5. APPARATUUR
- Zie methode 2.1.
- 5.1. Destillatietoestel, bestaande uit een rondbodempkolf van passende grootte, verbonden met een koeler via een destillatieopzet met spatbol, die op afdoende wijze overspatten van vloeistofdelen verhindert; de opvangkolf voor het destillaat is voorzien van een waterventiel om mogelijk verlies van ammoniak te voorkomen. De voor deze bepaling goedgekeurde apparatuur is met alle technische bijzonderheden weergegeven in figuur 5.
- 5.2. Pipetten van 10, 20, 25, 50, 100 en 200 ml, klasse A.
- 5.3. Maatkolf van 500 ml.
- 5.4. Roteerapparaat met 35 à 40 omwentelingen per minuut.
6. MONSTERVOORBEREIDING
- Zie methode 1.
7. UITVOERING
- 7.1. **Bereiding van de te analyseren oplossing**
Zie methode 2.1.
- 7.2. **Analyse van de oplossing**
Breng naar gelang van de gekozen variant in de opvangkolf van het destillaat de nauwkeurig afgemeten hoeveelheid zwavelzuur aangegeven in tabel 1 van methode 2.1. Voeg de juiste hoeveelheid van de gekozen indicator (4.10.1 of 4.10.2) toe en eventueel nog water om een volume te krijgen van minstens 50 ml. Het uiteinde van de allonge aan de koeler dient zich onder het oppervlak van het gestelde zuur in de opvangkolf te bevinden. Deze opvangkolf dient te zijn voorzien van een met gedestilleerd water gevuld ventiel.

Pipetteer met behulp van een precisiepipet een van de in tabel 1 van methode 2.1 aangeduide aliquote delen van de oplossing in de destillatiekolf van het apparaat. Voeg toe aan de destillatiekolf water tot een volume van 250 à 300 ml, 5 ml ethanol (4.11) en 4 g legering volgens Devarda (4.8) (zie noot 2).

Voeg toe bij de inhoud van de destillatiekolf ca. 30 ml natriumhydroxide-oplossing 300 g/l (4.9). Indien voor het oplossen van het monster zuur is gebruikt, voeg dan zoveel meer toe als nodig is om de hoeveelheid zoutzuur (4.1), aanwezig in het afgepipetteerde deel, te neutraliseren. Zorg ervoor, dat bij het toevoegen van de loog geen ammoniakverlies kan optreden.

Verbind de destillatiekolf met het destillatieapparaat, controleer de sluiting van de verbindingen en zwenk de kolf voorzichtig om ten einde de inhoud te mengen.

Verwarm met een kleine vlam zodat na ongeveer een half uur de waterstofontwikkeling merkbaar afneemt en de vloeistof begint te koken. Zet het destilleren voort, waarbij de vlam hoger wordt gedraaid en zorg ervoor dat in ongeveer 30 minuten ten minste 200 ml vloeistof overdistilleert (niet langer dan 45 minuten destilleren).

Hiermee is het destilleren geëindigd. Maak de opvangkolf los, spoel de allonge en het ventiel zorgvuldig schoon en vang de in het ventiel aanwezige vloeistof en het waswater op in de opvangkolf. Titreer vervolgens de overmaat zuur in de opvangkolf volgens methode 2.1.

Noot 2

Bij aanwezigheid van calciumzouten, zoals calciumnitraat en kalkammonsalpeter, is het raadzaam om vóór het destilleren, voor elke gram meststof aanwezig in het aliquoot, 0,700 g natriumfosfaat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) toe te voegen, ten einde de vorming van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ te voorkomen.

7.3. Blancobepaling

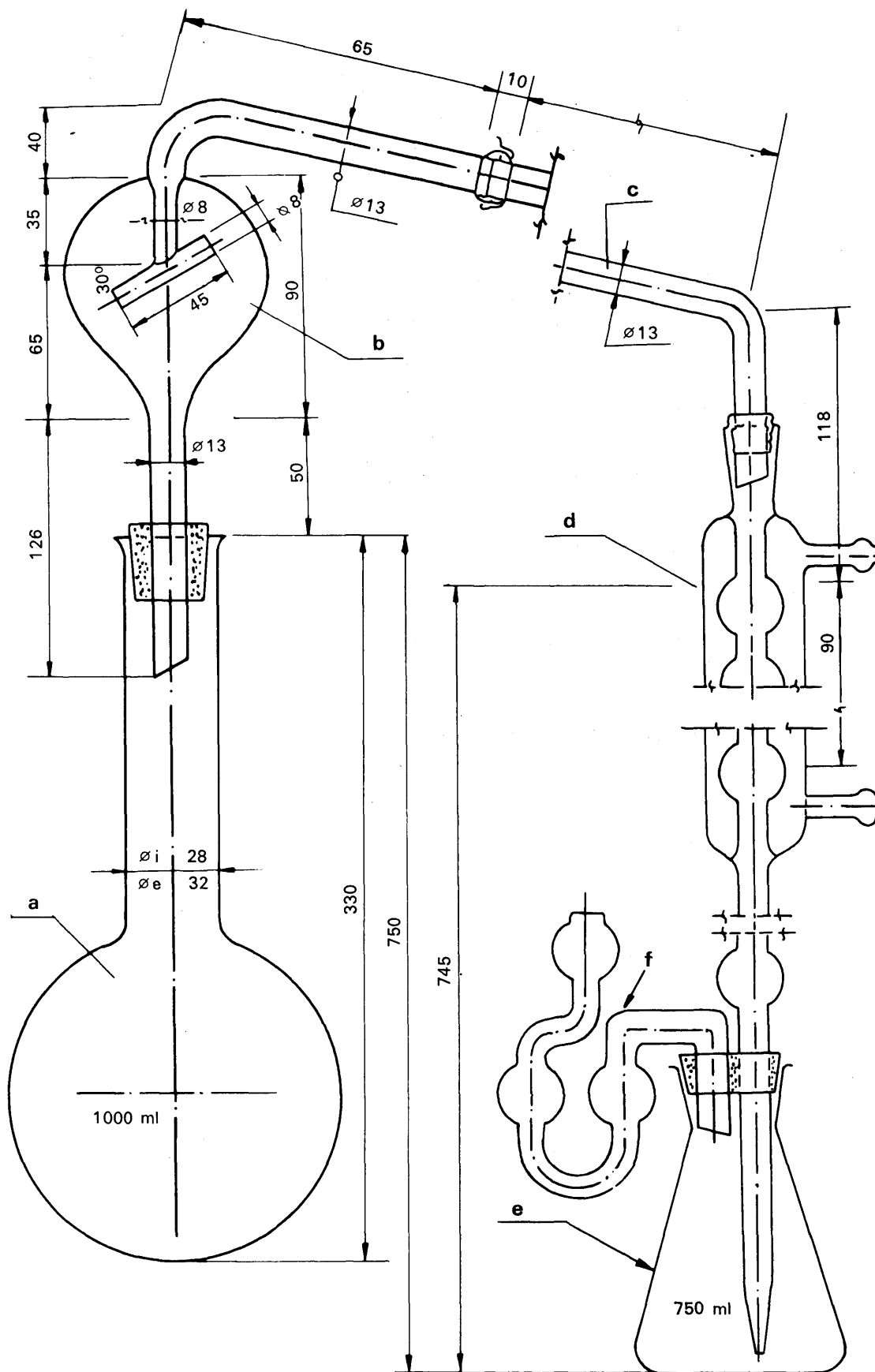
Verricht onder dezelfde omstandigheden een blancobepaling en neem deze in aanmerking bij het berekenen van het eindresultaat.

7.4. Controlebepaling

Controleer vóór het uitvoeren van de bepaling de goede werking van de apparatuur en juiste toepassing van de uitvoering met een bekende hoeveelheid van een versbereide oplossing van natriumnitraat p.a. (4.12), welke al naar gelang van de gekozen variant 0,05 g à 0,150 g nitraatstikstof bevat.

8. UITDRUKKING VAN HET RESULTAAT

Zie methode 2.2.1 volgens Ulsch.



Figuur 5

Figuur 5 — Verklaring

- a) Rondbodemkolf van 1 000 (750) ml met lange hals met omgezette rand.
- b) Hevelbuis (destillatieopzet) met spatbol en kogelslijpstuk „18” aan de afvoerszijde.
- c) Verbindingsbuis met kogelslijpstuk „18” aan de toevoerszijde en schuin uitlopend aan de afvoerszijde (de verbinding met de hevelbuis kan, in plaats van met een kogelslijpstuk, ook met een rubberslang tot stand worden gebracht).
- d) Bolkoeler (zes bollen), aan de afvoerszijde via een rubberslang met een glazen allonge verbonden; allonge en waterventiel f) zijn in één stop aangebracht.
- e) Opvangkolf van 750 ml.
- f) Waterventiel, om ammoniakverliezen te voorkomen.

De apparatuur bestaat uit glas, dat bij gebruik geen alkali aan het destillaat afgeeft.

Methoden 2.3**BEPALING VAN STIKSTOF TOTAAL****Methode 2.3.1****BEPALING VAN STIKSTOF TOTAAL IN NITRAATVRIJE KALKSTIKSTOF****1. DOEL**

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de bepaling van stikstof totaal in nitraatvrije kalkstikstof.

2. TOEPASSINGSGBIED

Deze methode is uitsluitend van toepassing op nitraatvrije kalkstikstof.

3. BEGINSSEL

Na destructie volgens Kjeldahl wordt de gevormde ammoniumstikstof uitgedreven met natriumhydroxide, opgevangen in een gestelde zwavelzuuroplossing en titrimetrisch bepaald.

4. REAGENTIA

Gedestilleerd of gedeïoniseerd water, vrij van kooldioxide en van alle stikstofhoudende verbindingen.

4.1. Verdund zwavelzuur $d = 1,54$: meng 1 volumedeel zwavelzuur $d = 1,84$ met 1 volumedeel water.

4.2. Kaliumsulfaat p.a.

4.3. Katalysator:

koperoxide (CuO), 0,3 à 0,4 g per bepaling of een equivalente hoeveelheid koper-sulfaat (CuSO₄ · 5H₂O) van 0,95 à 1,25 g per bepaling.

- 4.4. Natriumhydroxide-oplossing: ca. 300 g/l, $d = 1,33$, vrij van ammoniak.
- 4.5. Zwavelzuur 0,1 N, gesteld
- 4.6. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing, vrij van carbonaten, 0,1 N, gesteld
- 4.7. Zwavelzuur 0,2 N, gesteld
- 4.8. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing, vrij van carbonaten, 0,2 N, gesteld
- 4.9. Zwavelzuur 0,5 N, gesteld
- 4.10. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing, vrij van carbonaten, 0,5 N, gesteld
- 4.11. Indicator-oplossingen.
- 4.11.1. Mengindicator
- Oplossing A: los op 1 g methylrood in 37 ml natriumhydroxide-oplossing 0,1 N en vul aan met water tot 1 liter.
- Oplossing B: los op 1 g methyleenblauw in water en vul aan tot 1 liter.
- Meng 1 volumedeel oplossing A met 2 volumedelen oplossing B.
- Deze indicator is in zuur milieu violet, in neutraal milieu grijs en in alkalisch milieu groen. Gebruik van deze indicator 0,5 ml (10 druppels).
- 4.11.2. Methylroodindicator
- Los op 0,1 g methylrood in 50 ml ethanol 95 % vul aan met water tot 100 ml en filtreer zo nodig. Deze indicator (4 à 5 druppels) kan in plaats van de hiervoor genoemde worden gebruikt.
- 4.12. Puimsteen, gegraneerd, met zoutzuur gewassen en gegloeid.
- 4.13. Kaliumthiocyanaat p.a.
5. APPARATUUR
- 5.1. Destillatietoestel, zie methode 2.1.
- 5.2. Kjeldahl-destructiekolf van passende inhoud en met lange hals.
- 5.3. Pipetten van 50, 100 en 200 ml, klasse A.
- 5.4. Maatkolven van 250 ml.
6. MONSTERVEROORBEREIDING
- Zie methode 1.

7. UITVOERING**7.1. Bereiding van de te analyseren oplossing**

Weeg af 1 g van het analysemateriaal, op 0,001 g nauwkeurig, en breng dit in de Kjeldahl-kolf. Voeg toe 50 ml verdund zwavelzuur (4.1), 10 à 15 g kaliumsulfaat (4.2) en de bovengenoemde katalysator (4.3). Verhit zacht om het water uit te drijven en laat gedurende 2 uur matig koken. Laat dan afkoelen en verdun met 100 à 150 ml water. Laat weer afkoelen, breng de inhoud kwantitatief in een maatkolf van 250 ml, vul aan met water tot de streep, meng en filtreer over een droog filter in een droge ontvanger.

7.2. Analyse van de oplossing

Pipetteer af met behulp van een precisiepipet al naar gelang van de gekozen variant (zie methode 2.1) een hoeveelheid van 50, 100 of 200 ml van de verkregen oplossing en destilleer de ammoniak af volgens de in methode 2.1 beschreven wijze; zorg hierbij in de destillatiekolf een voldoende hoeveelheid natriumhydroxide-oplossing (4.4) te brengen, om een sterke overmaat te verkrijgen.

7.3. Blancoproef

Verricht onder dezelfde omstandigheden een blancobepaling en neem deze in aanmerking bij het berekenen van het eindresultaat.

7.4. Controleproef

Controleer vóór de analyse de goede werking van de apparatuur en de juiste toepassing van de uitvoering met een bepaalde hoeveelheid van een bekende oplossing van kaliumthiocyanaat p.a. (4.13), welke ongeveer overeenkomt met de stikstofconcentratie van het monster.

8. UITDRUKKING VAN HET RESULTAAT

Druk het resultaat van de analyse uit in procenten stikstof (N), aanwezig in de meststof, zoals deze voor onderzoek is ontvangen.

Variant a): % stikstof = $(50 - A) \cdot 0,7$,

Variant b): % stikstof = $(50 - A) \cdot 0,7$,

Variant c): % stikstof = $(35 - A) \cdot 0,875$.

*Methode 2.3.2***BEPALING VAN STIKSTOF TOTAAL IN NITRAATHOUDENDE KALKSTIKSTOF****1. DOEL**

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de bepaling van stikstof totaal in nitraathoudende kalkstikstof.

2. TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode is van toepassing op nitraathoudende kalkstikstof.

3. BEGINSEL

Directe ontsluiting volgens Kjeldahl is niet van toepassing op kalkstikstoffen, die nitraten bevatten. Daarom wordt vóór de ontsluiting volgens Kjeldahl het nitraat met behulp van metallisch ijzer en tin(II)chloride gereduceerd tot ammoniak.

4. REAGENTIA

Gedestilleerd of gedeïoniseerd water, vrij van kooldioxide en van alle stikstofhoudende verbindingen.

4.1. Zwavelzuur $d = 1,84$.

4.2. IJzerpoeder p.a., gereduceerd met waterstof.

4.3. Kaliumsulfaat, fijnverpoederd, p.a.

4.4. Zwavelzuur 0,1 N, gesteld

4.5. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing, vrij van carbonaten, 0,1 N, gesteld

} voor variant a) (zie methode 2.1).

4.6. Zwavelzuur 0,2 N, gesteld

4.7. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing, vrij van carbonaten, 0,2 N, gesteld

} voor variant b) (zie noot 2, methode 2.1).

4.8. Zwavelzuur 0,5 N, gesteld

4.9. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing, vrij van carbonaten, 0,5 N, gesteld

} voor variant c) (zie noot 2, methode 2.1).

4.10. Indicatoroplossingen

4.10.1. Mengindicator

Oplossing A: los op 1 g methylrood in 37 ml natronloog 0,1 N en vul aan met water tot 1 liter.

Oplossing B: los op 1 g methyleenblauw in water en vul aan tot 1 liter.

Meng 1 volumedeel oplossing A met 2 volumedelen oplossing B.

Deze indicator is in zuur milieu violet, in neutraal milieu grijs en in alkalisch milieu groen. Gebruik van deze indicator 0,5 ml (10 druppels).

4.10.2. Methylroodindicator

Los op 0,1 g methylrood in 50 ml ethanol 95 %, vul aan met water tot 100 ml en filtreer zo nodig. Deze indicator (4 à 5 druppels) kan in plaats van de hiervoor genoemde worden gebruikt.

4.11. Tin(II)chloride-oplossing

Los op 120 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a. in 400 ml zuiver geconcentreerd zoutzuur $d = 1,18$ en vul aan met water tot 1 liter. De oplossing moet volkomen helder zijn en moet onmiddellijk voor het gebruik worden bereid.

Het is noodzakelijk het reductievermogen van het tin(II)chloride te controleren.

N o o t

Los op 0,5 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a. in 2 ml zuiver geconcentreerd zoutzuur ($d = 1,18$) en breng met water op 50 ml. Voeg vervolgens toe 5 g Seignette-zout p.a. (natriumkaliumtartraat) en zoveel natriumwaterstofcarbonaat p.a. totdat de oplossing alkalisch reageert ten opzichte van lakmoespapier.

Titreer met jodiumoplossing 0,1 N en met zetmeeloplossing als indicator.

1 ml jodiumoplossing 0,1 N komt overeen met 0,01128 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ten minste 80 % van het totaal gehalte aan tin in de op deze wijze bereide oplossing dient in tweewaardige vorm aanwezig te zijn; bij het titreren komt dit dus overeen met een verbruik van ten minste 35 ml jodiumoplossing 0,1 N.

4.12. Natriumhydroxide-oplossing ca. 300 g/l ($d = 1,33$), vrij ammoniak.

4.13. Standaardoplossing met ammonium- en nitraatstikstof

Weeg af 2,500 g kaliumnitraat p.a. en 10,160 g ammoniumsulfaat p.a. en breng dit in een geijkte maatkolf van 250 ml. Los op in water en vul hiermee aan tot de streep. 1 ml van deze oplossing bevat 0,010 g stikstof.

4.14. Puimsteen, gegranuleerd, met zoutzuur gewassen en gegloeid.

5. APPARATUUR

Zie methode 2.3.1.

6. MONSTERVOORBEREIDING

Zie methode 1.

7. UITVOERING

7.1. Bereiding van de te analyseren oplossing

Weeg af 1 g van het analysemateriaal, op 0,001 g nauwkeurig, en breng dit in een Kjeldahl-kolf. Voeg toe 0,5 g ijzerpoeder (4.2) en 50 ml tin(II)chloride-oplossing (4.11), zwenk om en laat gedurende een half uur staan. Zwenk gedurende deze tijd na 10 en 20 minuten opnieuw om. Voeg daarna toe 10 g kaliumsulfaat (4.3) en 30 ml zwavelzuur (4.1).

Verhit tot koken en destrueer nog gedurende een uur na het verschijnen van witte dampen.

Laat daarna afkoelen en verdun met 100 à 150 ml water. Spoel de suspensie kwantitatief over in een maatkolf van 250 ml, koel af, vul aan met water tot de streep, meng en filtreer over een droog filter in een droge ontvanger. In plaats van de suspensie hierna over te spoelen, om de in methode 2.1 gebruikte varianten a), b) of c) toe te passen, kan ammoniumstikstof van deze oplossing ook direct overgedestilleerd worden, nadat een sterke overmaat natriumhydroxide-oplossing (4.12) is toegevoegd.

7.2. Analyse van de oplossing

Pipetteer met behulp van een precisiepipet afhankelijk van de te gebruiken variant a), b) of c) van methode 2.1, resp. 50, 100 of 200 ml van de verkregen oplossing. Destilleer de ammoniak af volgens het voorschrift van methode 2.1 en draag daarbij zorg, dat een grote overmaat natriumhydroxide-oplossing (4.12) aan de distillatiekolf wordt toegevoegd.

7.3. Blancobepaling

Verricht onder dezelfde omstandigheden een blancobepaling en neem deze in aanmerking bij het berekenen van het eindresultaat.

7.4. Controlebepaling

Controleer vóór de analyse de goede werking van de apparatuur en de juiste toepassing van de uitvoering met een standaardoplossing (4.13), welke hoeveelheden ammonium- en nitraatstikstof bevat die te vergelijken zijn met de in nitraathoudende kalkstikstof aanwezige hoeveelheden cyaanamide- en nitraatstikstof.

Breng daartoe in de Kjeldahlkolf 20 ml van de standaardoplossing (4.13).

Voer de analyse uit volgens de onder 7 beschreven werkwijze.

8. UITDRUKKING VAN HET RESULTAAT

Druk het resultaat van de analyse uit in procenten stikstof totaal (N), aanwezig in de meststof, zoals deze voor onderzoek is ontvangen.

Variant a): % stikstof = $(50 - A) \cdot 0,7$,

Variant b): % stikstof = $(50 - A) \cdot 0,7$,

Variant c): % stikstof = $(35 - A) \cdot 0,875$.

*Methode 2.3.3***BEPALING VAN STIKSTOF TOTAAL IN UREUM****1. DOEL**

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de bepaling van stikstof totaal in ureum.

2. TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode is uitsluitend van toepassing op nitraatvrije ureum.

3. BEGINSSEL

Ureum wordt door koken met zwavelzuur kwantitatief omgezet in ammoniak. Dit wordt vervolgens in alkalisch milieu overgedestilleerd en opgevangen in een overmaat gesteld zwavelzuur; de overmaat zuur wordt getitreerd met gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing.

4. REAGENTIA

Gedestilleerd of gedeïoniseerd water, vrij van kooldioxide en van alle stikstofhoudende verbindingen.

4.1. Geconcentreerd zwavelzuur ($d = 1,84$).

- 4.2. Natriumdioxide-oplossing ca. 300 g/l ($d = 1,33$), vrij van ammoniak.
- 4.3. Zwavelzuur 0,1 N, gesteld
- 4.4. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing, vrij van carbonaten, 0,1 N, gesteld
- 4.5. Zwavelzuur 0,2 N, gesteld
- 4.6. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing, vrij van carbonaten, 0,2 N, gesteld
- 4.7. Zwavelzuur 0,5 N, gesteld
- 4.8. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing, vrij van carbonaten, 0,5 N, gesteld
- 4.9. Indicator-oplossingen
- 4.9.1. Mengindicator
- Oplossing A: los op 1 g methylrood in 37 ml natriumhydroxide-oplossing 0,1 N en vul aan met water tot 1 liter.
- Oplossing B: los op 1 g methyleenblauw in water en vul aan tot 1 liter.
- Meng 1 volumedeel oplossing A met 2 volumedelen oplossing B.
- Deze indicator is in zuur milieu violet, in neutraal milieu grijs en in alkalisch milieu groen. Gebruik van deze indicator 0,5 ml (10 druppels).
- 4.9.2. Methylroodindicator
- Los op 0,1 g methylrood in 50 ml ethanol 95 %, vul aan met water tot 100 ml en filtreer zo nodig. Deze indicator (4 à 5 druppels) kan in plaats van de hiervoor genoemde worden gebruikt.
- 4.10. Puimsteen, gegranuleerd, met zoutzuur gewassen en gegloeid.
- 4.11. Ureum p.a.
5. APPARATUUR
- 5.1. Destillatietoestel, zie methode 2.1.
- 5.2. Maatkolf van 500 ml.
- 5.3. Pipetten van 25, 50 en 100 ml, klasse A.
6. MONSTERVOORBEREIDING
- Zie methode 1.

7. UITVOERING**7.1. Bereiding van de oplossing**

Weeg af 2,5 g van het analysemateriaal, op 0,001 g nauwkeurig, en meng dit in een Kjeldahl-kolf van 300 ml met 20 ml water. Voeg toe onder omzwenken, 20 ml geconcentreerd zwavelzuur (4.1), almede enkele glasparsels om regelmatig koken te bevorderen. Plaats op de hals van de kolf een glazen trechter met lange steel, om eventueel wegsputten van de oplossing te voorkomen. Verhit aanvankelijk op kleine vlam, later op grotere vlam, totdat witte dampen ontstaan (30 à 40 minuten).

Laat daarna afkoelen en verdun dan met 100 à 150 ml water. Breng de oplossing kwantitatief over in een maatkolf van 500 ml waarbij een eventueel neerslag wordt verwaarloosd. Laat afkoelen tot kamertemperatuur, vul aan met water, meng en filtreer zo nodig over een droog filter in een droge ontvanger.

7.2. Analyse van de oplossing

Pipetteer af, al naar gelang van de gekozen variant (zie methode 2.1) een hoeveelheid van 25, 50 of 100 ml van de verkregen oplossing. Destilleer de ammoniak af volgens de in methode 2.1 beschreven wijze en zorg ervoor dat een voldoende hoeveelheid natriumhydroxide-oplossing (4.2) in de destillatiekolf aanwezig is om een sterke overmaat te verkrijgen.

7.3. Blancobepaling

Verricht onder dezelfde omstandigheden een blancobepaling en neem deze in aanmerking bij het berekenen van het eindresultaat.

7.4. Controlebepaling

Controleer vóór de bepaling de goede werking van de apparatuur en de juiste toepassing van de uitvoering met een bekende hoeveelheid van een versbereide oplossing van ureum p.a. (4.11).

8. UITDRUKKING VAN HET RESULTAAT

Druk het resultaat van de analyse uit in procenten stikstof (N), aanwezig in de meststof, zoals deze voor onderzoek is ontvangen.

Variant a): % stikstof = $(50 - A) \cdot 1,12$,

Variant b): % stikstof = $(50 - A) \cdot 1,12$,

Variant c): % stikstof = $(35 - A) \cdot 1,40$.

*Methode 2.4***BEPALING VAN CYAANAMIDESTIKSTOF****1. DOEL**

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de bepaling van cyaanamidestikstof.

2. TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode is van toepassing op kalkstikstof en op nitraathoudende kalkstikstof.

3. BEGINSEL

De cyaanamidestikstof wordt als zilververbinding neergeslagen en in dit neerslag bepaald volgens Kjeldahl.

4. REAGENTIA

Gedestilleerd of gedeïoniseerd water, vrij van kooldioxide en van alle stikstofhoudende verbindingen.

4.1. Ijszijn.

4.2. Ammoniumhydroxide-oplossing: 100 g NH_3 /l ($d = 0,96$).4.3. Ammoniakale zilveroplossing volgens Tollens: meng 500 ml zilvernitraatoplossing (AgNO_3) 100 g/l met 500 ml ammoniumhydroxide-oplossing 100 g/l (4.2).

Niet onnodig aan licht blootstellen, niet zonder noodzaak verhitten en zoveel mogelijk onder uitsluiting van lucht bewaren. De oplossing kan gewoonlijk jarenlang worden bewaard. Zolang de oplossing helder is, is het reagens nog goed.

4.4. Geconcentreerd zwavelzuur ($d = 1,84$).

4.5. Kaliumsulfaat, p.a.

4.6. Katalysator

Koperoxide (CuO), 0,3 à 0,4 g per bepaling of een equivalente hoeveelheid koper-sulfaat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) van 0,95 à 1,25 g per bepaling.

4.7. Natriumhydroxide-oplossing: ca. 300 g/l ($d = 1,33$), vrij van ammoniak.

4.8. Zwavelzuur: 0,1 N, gesteld.

4.9. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing, 0,1 N, gesteld.

4.10. Indicatoroplossingen

4.10.1. Mengindicator

Oplossing A: los op 1 g methylrood in 37 ml natronloog 0,1 N en vul aan met water tot 1 liter.

Oplossing B: los op 1 g methyleenblauw in water en vul aan tot 1 liter.

Meng 1 volumedeel oplossing A met 2 volumedelen oplossing B.

Deze indicator is in zuur milieu violet, in neutraal milieu grijs en in alkalisch milieu groen. Gebruik van deze indicator 0,5 ml (10 druppels).

- 4.10.2. Methylroodindicator
- Los op 0,1 g methylrood in 50 ml ethanol 95 %, vul aan met water tot 100 ml en filtreer zo nodig. Deze indicator (4 à 5 druppels) kan in plaats van de hiervoor genoemde worden gebruikt.
- 4.11. Puimsteen, gegranuleerd, met zoutzuur gewassen en gegloeid.
- 4.12. Kaliumthiocyanaat, p.a.
5. APPARATUUR
- 5.1. Destillatietoestel: zie methode 2.1.
- 5.2. Geijkte kolf van 500 ml, b.v. Stohmann-kolf.
- 5.3. Kjeldahl-kolf met lange hals en van passende inhoud (300 à 500 ml).
- 5.4. Pipet van 50 ml.
- 5.5. Roteerapparaat: met 35 à 40 omwentelingen per minuut.
6. MONSTERVOORBEREIDING
- Zie methode 1.
7. UITVOERING
- 7.1. Veiligheidsmaatregelen
- Bij het werken met een ammoniakale zilveroplossing is het dragen van een veiligheidsbril dwingend voorgeschreven. Indien op het oppervlak van de vloeistof een vlies ontstaat, kan door beroering een explosie ontstaan, zodat de grootste voorzichtigheid is geboden.
- 7.2. Bereiding van de te analyseren oplossing
- Weeg af 2,5 g van het analysemateriaal, op 0,001 g nauwkeurig, en breng dit in een kleine glazen mortier. Wrijf drie maal fijn met water en decanteer telkens de bovenstaande vloeistof in een geijkte Stohmann-kolf van 500 ml. Spoel met behulp van een spuitfles de mortier, de stamper en de trechter af, zodanig dat alle stof kwantitatief in de Stohmann-kolf wordt gebracht. Voeg toe aan de kolf water tot een volume van ca. 400 ml en 15 ml ijszijn (4.1). Laat gedurende twee uur roteren in een roteerapparaat met 35 à 40 omwentelingen per minuut. Vul daarna aan met water tot 500 ml, meng en filtreer over een droog filter in een droge ontvanger.
- De analyse dient zo snel mogelijk vervolgd te worden.
- 7.3. Analyse van de oplossing
- Pipetteer 50 ml van het filtraat in een bekersglas van 250 ml.
- Maak vervolgens zwak alkalisch met ammoniumhydroxide-oplossing (4.2) en voeg toe, onder omzwenken, 30 ml hete ammoniakale zilvernitraatoplossing (4.3) om het gele zilverbijcyanamide neer te slaan.

Laat tot de volgende dag staan, filtreer dan af en was het neerslag uit met koud, gedestilleerd water totdat alle ammoniak uitgewassen is.

Breng de nog vochtige filter met neerslag in een Kjeldahl-kolf, voeg toe 10 à 15 gram kaliumsulfaat (4.5), alsmede de katalysator (4.6) in de aangegeven hoeveelheid en vervolgens 50 ml water en 25 ml geconcentreerd zwavelzuur (4.4).

Verhit de kolf langzaam onder voorzichtig omzwenken totdat de inhoud begint te koken. Verhit daarna sterker en kook totdat de inhoud van de kolf kleurloos of lichtgroen is geworden. Kook dan nog een uur en laat vervolgens afkoelen.

Breng de vloeistof uit de destructiekolf kwantitatief in de destillatiekolf. Voeg enkele puimsteenkorrels (4.11) toe, verdun voorzichtig met water, totdat een totaal volume van ca. 350 ml is verkregen, meng en laat het geheel afkoelen.

Destilleer de ammoniak af op de in methode 2.1, variant a, beschreven wijze en draag daarbij zorg, dat aan de destillatiekolf een grote overmaat natriumhydroxide-oplossing (4.7) wordt toegevoegd.

7.4. Blancobepaling

Verricht onder dezelfde omstandigheden een blancobepaling en neem deze in aanmerking bij het berekenen van het eindresultaat.

7.5. Controlebepaling

Controleer vóór de analyse de goede werking van de apparatuur en de juiste toepassing van de uitvoering met een bekende hoeveelheid gestelde kaliumthiocyanaatoplossing (4.12), overeenkomende met 0,05 g stikstof.

8. UITDRUKKING VAN HET RESULTAAT

Druk het resultaat uit in procenten cyaanamidestikstof, aanwezig in de meststof, zoals deze voor onderzoek is ontvangen.

$$\% \text{ stikstof} = (50 - A) \cdot 0,56.$$

Methode 2.5

FOTOMETRISCHE BEPALING VAN BIUREET IN UREUM

1. DOEL

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de fotometrische bepaling van biureet in ureum.

2. TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode is uitsluitend van toepassing op ureum.

3. BEGINSSEL

Biureet vormt in alkalisch milieu bij aanwezigheid van natriumkaliumtartraat met tweewaardig koper een violet gekleurd kopercomplex. De extinctie van de oplossing wordt gemeten bij een golflengte van ongeveer 546 nm (nanometer).

4. REAGENTIA

Gedestilleerd of gedeïoniseerd water, vrij van kooldioxide en van ammoniak. De kwaliteit van het water is bij deze bepaling bijzonder belangrijk.

4.1. Methanol zuiver.

4.2. Zwavelzuur ongeveer 0,1 N.

4.3. Natriumhydroxide-oplossing ongeveer 0,1 N.

4.4. Alkalische natriumkaliumtartraatoplossing:

Los op in een maatkolf van 1 liter 40 g zuivere natriumhydroxide in 500 ml water en koel dan af. Voeg toe 50 g natriumkaliumtartraat ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en vul aan tot de streep. Laat de oplossing vóór het gebruik 24 uur staan.

4.5. Kopersulfaatoplossing:

Los op in een maatkolf van 1 liter 15 g kopersulfaat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) in 500 ml water en vul aan tot 1 liter.

4.6. Biureetstandaardoplossing, vers bereid:

Los op in een maatkolf van 250 ml 0,250 g zuiver biureet⁽¹⁾ in water en vul aan tot 250 ml.

1 ml van deze oplossing bevat 0,001 g biureet.

4.7. Indicatoroplossing:

Los op in een maatkolf van 100 ml 0,1 g methylrood in 50 ml ethanol 95 % en vul aan met water tot 100 ml.

Filtreer af, indien een onoplosbaar residu aanwezig is.

5. APPARATUUR

5.1. Spectrofotometer of filterfotometer van voldoende gevoeligheid en nauwkeurigheid, waarmee reproduceerbare uitslagen tot ten minste 0,5 % T⁽²⁾ kunnen worden verkregen.

5.2. Geijkte maatkolven van 100, 250 en 1 000 ml.

5.3. Pipetten van 2, 5, 10, 20, 25 en 50 ml klasse A of geijkte buret van 25 ml, verdeeld tot op 1/20 ml.

5.4. Bekerglas van 250 ml.

6. MONSTERVOORBEREIDING

Zie methode 1.

7. UITVOERING

7.1. Opstellen van de ijkgrafiek

Pipetteer in zeven maatkolven van 100 ml resp. 0, 2, 5, 10, 20, 25 en 50 ml van de biureetstandaardoplossing (4.6). Voeg toe water tot een volume van ca.

(1) Biureet kan vooraf gezuiverd worden door behandelen met ammoniak 100 g/l, wassen met achtereenvolgens water en aceton en drogen onder verminderde druk.

(2) Zie 9 „Bijlage”.

50 ml, 1 druppel indicatoroplossing (4.7) en neutraliseer, zo nodig zwavelzuur 0,1 N (4.2). Voeg toe, onder omzwenken, 20 ml alkalische tartraatoplossing (4.4) en vervolgens 20 ml kopersulfaatoplossing (4.5).

Noot

Deze oplossingen (4.4 en 4.5) moeten toegevoegd worden met behulp van twee pipetten.

Breng met water op een volume van 100 ml, meng en laat gedurende 15 minuten staan bij 30 ± 2 °C.

Meet de extinctie van elke oplossing tegen de oplossing zonder biureet bij een golflengte van ongeveer 546 nm in cuvetten met een geschikte weglengte.

Stel een ijkgrafiek op als volgt: zet op de abscis uit de hoeveelheden biureet in mg, aanwezig in de respectievelijke oplossingen en op de ordinaat of de tot op de eenheid van weglengte (1 cm) omgerekende extincties (k) ⁽¹⁾ of de extincties (E) ⁽¹⁾ bij gebruik van cuvetten van gelijke weglengte.

7.2. Bereiding van de analyse-oplossing

Weeg af 10 g van het voorbereide monster, op 0,001 g nauwkeurig, en breng dit met ca. 150 ml water in een maatkolf van 250 ml. Vul, na oplossen, aan tot de streep en filtreer zo nodig door een vouwfilter.

Opmerking 1

Bevat het ingewogen analysemateriaal meer dan 0,015 g ammoniumstikstof, los het dan op in 50 ml methanol (4.1) in een bekeerglas van 250 ml. Damp in tot een volume van 25 ml en breng kwantitatief over in een maatkolf van 250 ml. Vul vervolgens met water aan tot de streep.

Opmerking 2

Klaren van de oplossing bij opalescentie: bij aanwezigheid van een colloïdale stof kunnen moeilijkheden optreden bij het filtreren. Bereid dan de analyse-oplossing als volgt: los het afgewogen analysemateriaal op in 150 ml water, voeg toe 2 ml zoutzuur ca. 1 N en filtreer de oplossing over twee harde filters in een maatkolf van 250 ml. Was de filters uit met water en vul aan tot de streep. Handel verder als beschreven onder 7.3.

7.3. Bepaling

Pipetteer afhankelijk van het te verwachten gehalte aan biureet, 25 of 50 ml van de volgens 7.2 bereide oplossing in een maatkolf van 100 ml. Neutraliseer zo nodig met zwavelzuur 0,1 N (4.2) of natriumhydroxide-oplossing 0,1 N (4.3) t.o.v. methylrood. Voeg toe, met dezelfde nauwkeurigheid als bij het opstellen van de ijkgrafiek, 20 ml alkalische natriumkaliumtartraatoplossing (4.4) en 20 ml kopersulfaatoplossing (4.5). Vul dan aan tot de streep, meng zorgvuldig en laat gedurende 15 minuten staan bij 30 ± 2 °C.

Voer daarna de fotometrische metingen uit en bereken de hoeveelheid biureet, aanwezig in ureum.

⁽¹⁾ Zie 9 „Bijlage”.

8. UITDRUKKING VAN HET RESULTAAT

Indien C is de hoeveelheid biureet in mg, afgelezen in de ijkgrafiek en V het volume van het afgepipetteerde deel, dan is

$$\% \text{ biureet} = \frac{C \cdot 2,5}{V}$$

9. BIJLAGE

Is I_0 de intensiteit van een bundel monochromatisch licht (van bepaalde golflengte) vóór het doorlopen van een absorberende stof en I de intensiteit van deze lichtbundel na het doorlopen, dan noemt men:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{de transmissie,}$$

$$E = \log \frac{1}{T} \quad \text{de extinctie,}$$

$$K = \frac{E}{l} \quad \text{de extinctie per eenheid van optische weglengte,}$$

$$K = \frac{E}{c \cdot l} \quad \text{de extinctiecoëfficiënt,}$$

waarin

l = de laagdikte (optische weglengte) in cm,

c = de concentratie in mg per liter,

K = een constante in de wet van Lambert-Beer, die karakteristiek is voor elke absorberende stof.

*Methoden 2.6***BEPALING VAN DE GEHALTEN AAN STIKSTOF IN VERSCHILLENDE BINDINGSVORMEN, INDIEN ZIJ NAAST ELKAAR VOORKOMEN***Methode 2.6.1***BEPALING VAN DE GEHALTEN AAN STIKSTOF IN MESTSTOFFEN, DIE NITRAATSTIKSTOF, AMMONIUMSTIKSTOF, UREUMSTIKSTOF EN CYAANAMIDE-STIKSTOF BEVATTEN**

1. DOEL

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de bepaling van stikstof in verschillende bindingsvormen, indien zij naast elkaar voorkomen.

2. TOEPASSINGSGBIED

Deze methode is van toepassing op elke meststof aangenomen in Richtlijn 76/116/EEG, met stikstof in verschillende bindingsvormen.

3. BEGINSEL

3.1. Stikstof totaal, oplosbaar en onoplosbaar

Volgens de typelijst van meststoffen is deze bepaling alleen van toepassing op producten, die calciumcyanamide bevatten.

3.1.1. Bij afwezigheid van nitraten wordt het analysemateriaal rechtstreeks gedestruëerd volgens Kjeldahl.

3.1.2. Bij aanwezigheid van nitraten wordt het analysemateriaal gedestruëerd volgens Kjeldahl na reductie met behulp van metallisch ijzer en tin(II)chloride.

In beide gevallen wordt ammonium bepaald volgens methode 2.1.

N o o t

Indien uit de analyse blijkt dat het gehalte aan onoplosbare stikstof meer bedraagt dan 0,5 % absoluut, wordt hieruit geconcludeerd dat de meststof andere vormen van onoplosbare stikstof bevat, die niet in de lijst van Richtlijn 76/116/EEG van de Raad van 18 december 1975 zijn opgenomen.

3.2. Oplosbare stikstofvormen

Uitgaande van een zelfde oplossing van het monster wordt in verschillend afgepipetteerde hoeveelheden bepaald:

3.2.1. Oplosbare stikstof totaal

3.2.1.1. Bij afwezigheid van nitraten door directe destructie volgens Kjeldahl.

3.2.1.2. Bij aanwezigheid van nitraten door destructie volgens Kjeldahl van een aliquoot deel afkomstig van de oplossing na reductie volgens Ulsch; ammoniak wordt in beide gevallen bepaald als beschreven in methode 2.1.

3.2.2. Oplosbare stikstof totaal exclusief het aanwezige nitraatstikstof door destructie volgens Kjeldahl na verwijdering, in zuur milieu, van nitraatstikstof met behulp van ijzer(II)sulfaat; ammoniak wordt bepaald als beschreven in methode 2.1.

3.2.3. Nitraatstikstof

3.2.3.1. Bij afwezigheid van calciumcyaanamide: uit het verschil van 3.2.1.2. en 3.2.2 en/of van oplosbare stikstof totaal (3.2.1.2) en de som van ammoniumstikstof en ureumstikstof (3.2.4 + 3.2.5).

3.2.3.2. Bij aanwezigheid van calciumcyaanamide: uit het verschil van 3.2.1.2 en 3.2.2, evenals uit het verschil van 3.2.1.2 en de som van (3.2.4 + 3.2.5 + 3.2.6).

3.2.4. Ammoniumstikstof

3.2.4.1. Bij aanwezigheid van uitsluitend ammoniumstikstof en ammonium- en nitraatstikstof door toepassing van methode 1.

3.2.4.2. Bij aanwezigheid van ureumstikstof en/of cyaanamidestikstof door uitdrijving in de koude uit zwak alkalisch milieu; de ammoniak wordt opgevangen in een gestelde hoeveelheid zwavelzuur en bepaald zoals aangeduid in methode 2.1.

3.2.5. Ureumstikstof

hetzij

3.2.5.1. door omzetting door middel van urease in ammoniak, die getitreerd wordt met gesteld zoutzuur,

hetzij

3.2.5.2. gravimetrisch met behulp van xanthydrool; gecoprecipiteerd biureet kan verwaarloosd worden, daar het absoluut gehalte aan biureet in de samengestelde meststof slechts gering is,

hetzij

3.2.5.3. uit het verschil volgens onderstaande tabel

Geval	Nitraat-N	Ammonium-N	Cyaanamide-N	Vershil
1	afwezig	aanwezig	aanwezig	$(3.2.1.1) - (3.2.4.2 + 3.2.6)$
2	aanwezig	aanwezig	aanwezig	$(3.2.2) - (3.2.4.2 + 3.2.6)$
3	afwezig	aanwezig	afwezig	$(3.2.1.1) - (3.2.4.2)$
4	aanwezig	aanwezig	afwezig	$(3.2.2) - (3.2.4.2)$

3.2.6. Cyaanamidestikstof door precipitatie als zilververbinding; de stikstof in het precipitaat wordt bepaald volgens de methode Kjeldahl.

4. REAGENTIA

Gedestilleerd of gedeïoniseerd water.

4.1. Kaliumsulfaat pro analyse.

4.2. Ijzer pro analyse, gereduceerd met waterstof (de voorgeschreven hoeveelheid ijzer moet ten minste 0,05 g nitraatstikstof kunnen reduceren).

4.3. Kaliumthiocyanaat pro analyse.

4.4. Kaliumnitraat pro analyse.

4.5. Ammoniumsulfaat pro analyse.

4.6. Ureum pro analyse.

4.7. Zwavelzuur, verdund 1 + 1.

4.8. Zwavelzuur 0,2 N, gesteld.

4.9. Natriumhydroxide-oplossing, geconcentreerd, ca. 300 g/l, vrij van ammoniak.

4.10. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,2 N, gesteld, vrij van carbonaten.

4.11. Tin(II)chloride-oplossing

Los 120 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pro analyse op in 400 ml geconcentreerd zoutzuur ($d = 1,18$) en vul aan met water tot 1 liter. De oplossing moet volkomen helder zijn en dient onmiddellijk voor het gebruik bereid te worden.

Noot

Het reducerend vermogen van het tinchloride moet gecontroleerd worden: los 0,5 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ op in 2 ml geconcentreerd zoutzuur ($d = 1,18$) en verdun met water tot 50 ml. Voeg vervolgens toe 5 g kaliumnatriumtartraat p.a. en daarna zoveel natriumwaterstofcarbonaat p.a. totdat de oplossing alkalisch reageert ten opzichte van lakmoespapier.

Titreer met jodiumoplossing 0,1 N en met zetmeeloplossing als indicator.

1 ml jodiumoplossing 0,1 N komt overeen met 0,01128 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ten minste 80 % van het totaal gehalte aan tin in de op deze wijze bereide oplossing dient in tweewaardige vorm aanwezig te zijn. Bij het titreren komt dit dus overeen met een verbruik van ten minste 35 ml jodiumoplossing 0,1 N.

- 4.12. Zwavelzuur $d = 1,84$.
- 4.13. Zoutzuur, verdund 1 + 1.
- 4.14. Azijnzuur 96-100 %.
- 4.15. Zwavelzuur: 300 g H_2SO_4 /l, vrij van ammoniak.
- 4.16. IJzer(II)sulfaat: kristallen $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
- 4.17. Zwavelzuur 0,1 N, gesteld.
- 4.18. Octanol-(1).
- 4.19. Kaliumcarbonaatoplossing, verzadigd.
- 4.20. Natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,1 N, gesteld, vrij van carbonaten.
- 4.21. Bariumhydroxide-oplossing, verzadigd.
- 4.22. Natriumcarbonaatoplossing, 100 g Na_2CO_3 /l.
- 4.23. Zoutzuur 2 N.
- 4.24. Zoutzuur 0,1 N, gesteld.
- 4.25. Urease-suspensie
Suspendeer 0,5 g actief urease in 100 ml gedestilleerd water. Breng met zoutzuur 0,1 N (4.24) op pH 5,4 met behulp van een pH-meter.
- 4.26. Xanthhydrolopplossing
50 g/l in ethanol of methanol (4.31) (gebruik geen produkten waarin tamelijk veel neerslag aanwezig is). De oplossing is goed afgesloten drie maanden houdbaar; bewaar de oplossing in het donker.
- 4.27. Katalysatoren
Koperoxide (CuO): 0,3 à 0,4 g per bepaling of een equivalente hoeveelheid koper-sulfaat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) van 0,95 à 1,25 g per bepaling.
- 4.28. Puimsteen, gegranuleerd, gewassen met zoutzuur en gegloeid.
- 4.29. Indicatoroplossingen
- 4.29.1. Mengindicator
Oplossing A: los 1 g methylrood op in 37 ml natriumhydroxide-oplossing 0,1 N en vul aan met water tot 1 liter.
Oplossing B: los 1 g methylblauw op in water en vul aan tot 1 liter.
Meng 1 volumedeel oplossing A met 3 volumedelen oplossing B.

Deze indicator is in zure oplossing violet, in neutrale oplossing grijs en in alkalische oplossing groen. Gebruik van deze indicator 0,5 ml (10 druppels).

4.29.2. Methylroodindicator

Los 0,1 g methylrood op in 50 ml ethanol 95 % (v/v), vul aan met water tot 100 ml en filtreer zo nodig. Deze indicator (4 à 5 druppels) kan in plaats van de hiervoor genoemde worden gebruikt.

4.30. Indicatorpapier

Lakmoes, broomthymolblauw (of ander papier, gevoelig in het pH-gebied van 6 tot 8).

4.31. Ethanol of methanol: 95 % (v/v).

5. APPARATUUR

5.1. Destillatietoestel

Zie methode 2.1.

5.2. Toestel voor de bepaling van ammoniumstikstof volgens de analysetechniek (7.2.5.3) (zie figuur 6).

Het toestel bestaat uit een speciaal model vat met slijpstukken, voorzien van een afsluitbare zijhals, van een verbindingsbuis met spatbol en van een verticaal staande luchtinleidbuis. De buizen kunnen ook eenvoudig met het vat worden verbonden met behulp van een doorboorde rubberen stop. De vorm van de ondereinden van de luchtinleidbuizen is belangrijk, omdat de gasbellen goed verdeeld moeten worden in de oplossingen in het destillatievat en de opvangkolf. Het beste voldoen paddestoelvormige verdeelstukken met een uitwendige doorsnede van 20 mm met in de buitenste rand zes openingen van 1 mm doorsnede.

5.3. Toestel voor de bepaling van ureumstikstof met behulp van urease (7.2.6.1)

Het toestel bestaat uit een conische kolf van 300 ml, voorzien van een vultrechter met kraan en een kleine opvanginrichting (zie figuur 7).

5.4. Roteermolen met 35 à 40 omwentelingen per minuut.

5.5. pH-meter.

5.6. Regelbare droogstoof.

5.7. Glaswerk:

- pipetten van 2, 5, 10, 20, 25, 50 en 100 ml, klasse A,
- Kjeldahl-kolven van 300 en 500 ml met lange hals,
- maatkolven van 100, 250, 500 en 1 000 ml,
- glazen filterkroezen, poriënwijdte 5 à 15 μm ,
- mortieren.

6. BEREIDING VAN HET MONSTER

Zie methode 1.

7. ANALYSETECHNIEK

7.1. Stikstof totaal, oplosbaar en onoplosbaar

7.1.1. *Bij afwezigheid van nitraten*

7.1.1.1. Ontsluiting

Weeg, op 0,001 g nauwkeurig, een hoeveelheid monster af, die ten hoogste 100 mg stikstof bevat. Breng dit in de kolf van het destillatietoestel (5.1). Voeg toe 10 à 15 g kaliumsulfaat (4.1), de katalysator (4.27) en enkele stukjes puimsteen (4.28). Voeg vervolgens toe 50 ml verdund zwavelzuur (4.7) en zwenk voorzichtig om. Verhit aanvankelijk matig onder af en toe omzwenken totdat het schuimen is opgehouden. Verhit vervolgens zodanig dat de vloeistof regelmatig blijft koken; zorg ervoor dat geen organische stof aan de wand van de kolf blijft vastzitten. Zet het koken nog 1 uur voort, nadat de vloeistof helder is geworden. Laat de kolf afkoelen. Voeg voorzichtig onder omzwenken ca. 350 ml water toe. Zwenk daarna opnieuw om, totdat alles zo veel mogelijk is opgelost. Laat daarna afkoelen en verbind de kolf met het destillatietoestel (5.1).

7.1.1.2. Destillatie van de ammoniak

Pipetteer met behulp van een precisiepipet in de ontvanger van het destillatietoestel (5.1) 50 ml gesteld zwavelzuur 0,2 N (4.8). Voeg hieraan toe de indicator (4.29.1 of 4.29.2). Plaats de ontvanger zodanig dat het uiteinde van de koeler zich ten minste 1 cm onder het vloeistofoppervlak bevindt.

Voeg aan de kolf, met de nodige voorzorg om elk ammoniakverlies te voorkomen, een voldoende hoeveelheid geconcentreerde natriumhydroxide-oplossing (4.9) toe om de vloeistof sterk alkalisch te maken (in het algemeen is 120 ml voldoende; door het toevoegen van enkele druppels fenolftaleïne is hierop controle mogelijk. Aan het einde van de destillatie moet de vloeistof in de kolf nog duidelijk alkalisch zijn).

Regel de warmtetoevoer zodanig dat in een half uur ongeveer 150 ml vloeistof overdestilleert. Controleer daarna met behulp van lakmoespapier (4.30) of de destillatie volledig is. Indien dit niet het geval is, destilleer dan nog 50 ml over en controleer opnieuw. Herhaal deze bewerking zonedig, totdat het destillaat neutraal reageert t.o.v. lakmoespapier (4.30). Laat dan de opvangkolf zakken, destilleer nog enkele milliliters over en spoel de buitenzijde van de koeler af.

Titreer de overmaat zuur met de gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,2 N (4.10) tot het omslagpunt van de indicator.

7.1.1.3. Blancobepaling

Verricht een blancobepaling onder dezelfde omstandigheden en neem deze in aanmerking bij het berekenen van het eindresultaat.

7.1.1.4. Uitdrukking van het resultaat

$$\% \text{ N} = \frac{(a - A) \cdot 0,28}{M}$$

waarin:

a = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,2 N, gebruikt bij de blancobepaling, waarbij in de opvangkolf van het destillatietoestel (5.1) eveneens 50 ml gesteld zwavelzuur 0,2 N (4.8) is gepipetteerd,

A = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,2 N, gebruikt bij de analyse,

M = massa van het analysemateriaal, in g.

7.1.2. *Bij aanwezigheid van nitraten*

7.1.2.1. Analyse materiaal

Weeg op 0,001 g nauwkeurig een hoeveelheid monster, die ten hoogste 0,040 g nitraatstikstof bevat.

- 7.1.2.2. **Reductie van de nitraten**
Wrijf het analysemateriaal in een kleine mortier aan met 50 ml water. Breng met zo weinig mogelijk water over in een destructiekolf van 500 ml. Voeg toe 5 g gereduceerd ijzerpoeder (4.2) en 50 ml tin(II)chloride-oplossing (4.11). Zwenk om en laat gedurende een half uur staan. Zwenk gedurende die tijd na 10 en 20 minuten opnieuw om.
- 7.1.2.3. **Destructie volgens Kjeldahl**
Voeg toe 30 ml zwavelzuur (4.12), 5 g kaliumsulfaat (4.1), de voorgeschreven hoeveelheid katalysator (4.27) en enkele stukjes puimsteen (4.28). Verwarm de schuinstaande kolf zacht. Verwarm langzamerhand sterker en zwenk de kolf regelmatig om, om een eventueel residu in suspensie te houden: de vloeistof wordt donker en vervolgens licht van kleur, terwijl een geelgroene suspensie ontstaat van watervrij ijzersulfaat.
Laat, nadat de vloeistof licht van kleur is geworden, nog gedurende 1 uur zacht koken. Laat afkoelen. Voeg voorzichtig een weinig water toe en vervolgens nog bij kleine beetjes 100 ml water. Zwenk om en breng de inhoud over in een maatkolf van 500 ml. Spoel de kolf meerdere malen met gedestilleerd water. Vul de maatkolf aan met water, meng en filtreer door een droog filter in een droge ontvanger.
- 7.1.2.4. **Analyse van de oplossing**
Pipetteer in de kolf van het destillatietoestel (5.1) een hoeveelheid van het filtraat, die ten hoogste 100 mg stikstof bevat. Verdun met gedestilleerd water tot ca. 350 ml en voeg enkele stukjes puimsteen (4.28) toe. Verbind de kolf met het destillatietoestel en handel verder als beschreven in 7.1.1.2.
- 7.1.2.5. **Blancobepaling**
Zie 7.1.1.3.
- 7.1.2.6. **Uitdrukking van het resultaat**
$$\% N = \frac{(a - A) \cdot 0,28}{M}$$

waarin:
a = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,2 N, gebruikt bij de blancobepaling, waarbij in de ontvanger van het destillatietoestel (5.1) eveneens 50 ml gesteld zwavelzuur 0,2 N (4.8) is gepipetteerd,
A = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,2 N, gebruikt bij de analyse,
M = massa van het monster, uitgedrukt in g, aanwezig in het aliquote gedeelte, zoals genomen in 7.1.2.4.
- 7.2. **Vormen van oplosbare stikstof**
- 7.2.1. **Bereiding van de te analyseren oplossing**
Weeg op 0,001 g nauwkeurig 10 g van het monster en breng dit in een maatkolf van 500 ml.
- 7.2.1.1. **Indien de meststof geen cyaanamidestikstof bevat**
Voeg aan de maatkolf toe 50 ml water en vervolgens 20 ml verdund zoutzuur (4.13). Zwenk om en laat staan totdat een eventuele koolzuurontwikkeling is beëindigd. Voeg vervolgens ca. 400 ml water toe en laat gedurende een half uur roteren in het roteerapparaat (5.4). Vul aan met water, meng en filtreer door een droog filter in een droge ontvanger.

7.2.1.2. Indien de meststof cyaanamidestikstof bevat

Voeg aan de maatkolf toe 400 ml water en enkele druppels methylood (4.29.2). Zuur de oplossing zo nodig aan met azijnzuur (4.14). Voeg nog 15 ml azijnzuur (4.14) toe. Laat gedurende 2 uur roteren in het roteerapparaat (5.4).

Maak gedurende deze tijd de oplossing zo nodig opnieuw zuur met azijnzuur (4.14). Vul aan met water, meng en filtreer onmiddellijk door een droog filter in een droge ontvanger. Bepaal zonder onderbreking de cyaanamidestikstof.

Bepaal in beide gevallen de diverse vormen oplosbare stikstof op dezelfde dag, als waarop de oplossing wordt bereid, te beginnen met cyaanamidestikstof en ureumstikstof, indien die aanwezig zijn.

7.2.2. Stikstof totaal oplosbaar**7.2.2.1. Bij afwezigheid van nitraten**

Pipetteer in een destructiekolf van 300 ml een aliquoot gedeelte van het filtraat (7.2.1.1 of 7.2.1.2), dat ten hoogste 0,1 g stikstof bevat. Voeg toe 15 ml geconcentreerd zwavelzuur (4.12), 0,4 g koperoxide of 1,25 g kopersulfaat (4.27) en enkele stukjes puimsteen (4.28). Verhit aanvankelijk matig om de destructie op gang te brengen en vervolgens levendig, totdat de vloeistof helder of lichtgroen is geworden en er duidelijk witte dampen ontstaan. Laat de kolf afkoelen en spoel de inhoud kwantitatief over in de destillatiekolf. Verdun met water tot ca. 500 ml en voeg enkele stukjes puimsteen (4.28) toe. Verbind de destillatiekolf met het destillatietoestel (5.1) en handel verder als beschreven in 7.1.1.2.

7.2.2.2. Bij aanwezigheid van nitraten

Pipetteer met behulp van een precisiepipet in een conische kolf van 500 ml een aliquoot gedeelte van het filtraat (7.2.1.1 of 7.2.1.2), dat niet meer dan 40 mg nitraatstikstof bevat. In dit stadium van de analyse is de hoeveelheid stikstof totaal niet belangrijk. Voeg toe 10 ml zwavelzuur 300 g H₂SO₄/l (4.15) en 5 g gereduceerd ijzerpoeder (4.2). Sluit de kolf onmiddellijk met een horlogeglas. Vervarm zacht tot een levendige, doch geen heftige reactie. Stop dan het verwarmen en laat ten minste 3 uur staan bij kamertemperatuur. Spoel met water kwantitatief over in een maatkolf van 250 ml, zonder rekening te houden met het niet opgeloste ijzerpoeder. Vul dan aan en meng. Pipetteer met behulp van een precisiepipet in een destructiekolf van 300 ml een aliquoot gedeelte, dat ten hoogste 100 mg stikstof bevat.

Voeg toe 15 ml geconcentreerd zwavelzuur (4.12), 0,4 g koperoxyde of 1,25 g kopersulfaat (4.27) en enkele stukjes puimsteen (4.28). Verhit aanvankelijk matig om de destructie op gang te brengen en vervolgens levendig, totdat de vloeistof helder of lichtgroen is geworden en er duidelijk witte dampen ontstaan. Laat de kolf afkoelen en spoel de inhoud kwantitatief over in de destillatiekolf. Verdun met water tot ca. 500 ml en voeg enkele stukjes puimsteen (4.28) toe. Verbind de kolf met het destillatietoestel (5.1) en handel verder als beschreven in 7.1.1.2.

7.2.2.3. Blancobepaling

Zie 7.1.1.3.

7.2.2.4. Uitdrukking van het resultaat

$$\% N = \frac{(a - A) \cdot 0,28}{M}$$

waarin:

a = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,2 N (4.10) gebruikt bij de blancobepaling, waarbij in de ontvanger van het destillatietoestel (5.1) eveneens 50 ml gesteld zwavelzuur 0,2 N (4.8) is gepipeteerd,

A = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,2 N (4.10) gebruikt bij de analyse,

M = massa van het monster, uitgedrukt in g, aanwezig in het aliquote gedeelte, zoals genomen in 7.2.2.1 of 7.2.2.2.

7.2.3. *Oplosbare stikstof totaal exclusief het aanwezige nitraatstikstof*

Pipetteer met behulp van een precisiepipet in een destructiekolf van 300 ml een aliquoot gedeelte van het filtraat (7.2.1.1 of 7.2.1.2), dat niet meer dan 50 mg te bepalen stikstof bevat. Verdun met water tot 100 ml, voeg toe 5 g ijzer(II)-sulfaat (4.16), 20 ml geconcentreerd zwavelzuur (4.12) en enkele stukjes puimsteen (4.28). Verhit aanvankelijk matig en vervolgens krachtiger totdat witte dampen verschijnen. Zet de destructie nog 15 minuten voort. Stop dan het verwarmen, voeg als katalysator het koperoxide (4.27) toe en verhit zodanig dat gedurende 10 à 15 minuten witte dampen vrijkomen. Laat de kolf afkoelen en spoel daarna de inhoud kwantitatief over in de destillatiekolf van het toestel (5.1). Verdun met water tot ca. 500 ml en voeg enkele stukjes puimsteen (4.28) toe. Verbind de kolf met het destillatietoestel (5.1) en handel verder als beschreven in 7.1.1.2.

7.2.3.1. *Blancobepaling*

Zie 7.1.1.3.

7.2.3.2. *Uitdrukking van het resultaat*

$$\% N = \frac{(a - A) \cdot 0,28}{M}$$

waarin:

a = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumhydroxide 0,2 N, gebruikt bij de blancobepaling, waarbij in de opvangkolf van het destillatietoestel (5.1) eveneens 50 ml van het gestelde zwavelzuur 0,2 N (4.8) is gebracht,

A = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumhydroxide 0,2 N, gebruikt bij de analyse,

M = massa van het monster, uitgedrukt in g, aanwezig in het aliquote gedeelte, genomen voor de bepaling.

7.2.4. *Nitraatstikstof*

wordt verkregen:

7.2.4.1. *Bij afwezigheid van calciumcyanamide*

uit het verschil tussen de resultaten, verkregen volgens 7.2.2.4 en 7.2.3.2 en/of uit het verschil tussen het resultaat verkregen volgens 7.2.2.4 en de som van de resultaten verkregen volgens (7.2.5.2 of 7.2.5.5) en (7.2.6.3 of 7.2.6.5 of 7.2.6.6).

7.2.4.2. *Bij aanwezigheid van calciumcyanamide*

uit het verschil tussen de resultaten, verkregen volgens 7.2.2.4 en 7.2.3.2, evenals uit het verschil tussen het resultaat verkregen volgens 7.2.2.4 en de som van de resultaten verkregen volgens (7.2.5.5), (7.2.6.3 of 7.2.6.5 of 7.2.6.6) en (7.2.7).

7.2.5. *Ammoniumstikstof*7.2.5.1. *Bij aanwezigheid van uitsluitend ammoniumstikstof en ammonium- + nitraatstikstof*

Pipetteer met behulp van een precisiepipet in de destillatiekolf van het toestel (5.1) een aliquoot deel van het filtraat (7.2.1.1) dat ten hoogste 100 mg ammoniumstikstof bevat. Verdun met water tot een volume van ca. 350 ml en voeg enkele stukjes puimsteen (4.28) toe, om het koken te vergemakkelijken. Verbind de kolf met het destillatietoestel, voeg toe 20 ml geconcentreerde natriumhydroxide-oplossing (4.9) en destilleer zoals beschreven in 7.1.1.2.

7.2.5.2. *Uitdrukking van het resultaat*

$$\% N (\text{ammoniumstikstof}) = \frac{(a - A) \cdot 0,28}{M}$$

waarin:

- a = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,2 N, gebruikt bij de blancobepaling, waarbij in de opvangkolf van het destillatie-toestel (5.1) eveneens 50 ml van het gestelde zwavelzuur 0,2 N (4.8) is gebracht,
- A = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,2 N, gebruikt bij de analyse,
- M = massa van het monster, uitgedrukt in g, aanwezig in het aliquote gedeelte, genomen voor de bepaling.

7.2.5.3. Bij aanwezigheid van ureumstikstof en/of cyaanamidestikstof

Pipetteer met behulp van een precisiepipet in het droge vat van het toestel (5.2) een aliquoot gedeelte van het filtraat (7.2.1.1 of 7.2.1.2), dat ten hoogste 20 mg ammoniumstikstof bevat. Sluit het toestel. Pipetteer met behulp van een precisiepipet in de conische kolf van 300 ml 50 ml gesteld zwavelzuur 0,1 N (4.17) en voldoende water om er voor te zorgen dat het vloeistofniveau zich ca. 5 cm boven de openingen in de gasinleidbuis bevindt. Breng via de zijhals van het vat het volume met water op ca. 50 ml en zwenk om. Voeg enkele druppels octanol (4.18) toe om hinderlijke schuimvorming tijdens het inleiden van de luchtstroom te voorkomen. Maak vervolgens alkalisch met behulp van 50 ml verzadigde kaliumcarbonaat-oplossing (4.19) en begin onmiddellijk uit de koude suspensie de nu vrijgekomen ammoniak uit te drijven. De hiervoor benodigde krachtige luchtstroom (snelheid ca. 3 l/min) wordt vooraf gezuiverd door deze te leiden door gaswasflessen met resp. verdund zwavelzuur en verdunde natriumhydroxide-oplossing. In plaats van lucht onder druk te gebruiken kan men ook lucht door de oplossingen zuigen (waterstraalluchtpomp). Voorwaarde is dan dat de kolf, waarin de ammoniak wordt opgevangen, hermetisch verbonden wordt met de luchtinleidbuis. De ammoniak is in het algemeen na 3 uur uitgedreven. Het verdient echter aanbeveling dit te controleren door de opvangkolf te verwisselen. Spoel na het beëindigen van de destillatie het uiteinde van de inleidbuis en de wand van de opvangkolf af met een weinig water en titreer de overmaat zuur met gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,1 N (4.20) tot het grijze omslagpunt van de indicator (4.29.1).

7.2.5.4. Blancobepaling

Zie 7.1.1.3.

7.2.5.5. Uitdrukking van het resultaat

$$\% \text{ N (ammoniumstikstof)} = \frac{(a - A) \cdot 0,14}{M}$$

waarin:

- a = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,1 N, gebruikt bij de blancobepaling, waarbij in de opvangkolf van het toestel (5.2) eveneens 50 ml van het gestelde zwavelzuur 0,1 N (4.17) is gebracht,
- A = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,1 N gebruikt bij de analyse,
- M = massa van het monster, uitgedrukt in g, aanwezig in het aliquote gedeelte, genomen voor de analyse.

7.2.6. Ureumstikstof

7.2.6.1. Urease-methode

Pipetteer met behulp van een precisiepipet in een maatkolf van 500 ml een aliquoot deel van het filtraat (7.2.1.1) of (7.2.1.2), dat niet meer dan 250 mg ureumstikstof bevat. Voeg ter verwijdering van fosfaten verzadigde bariumhydroxide-oplossing (4.21) toe, totdat een nieuwe toevoeging geen precipitatie meer veroorzaakt na bezinken na de vorige toevoeging. Verwijder vervolgens de overmaat bariumionen (en de eventueel opgeloste calciumionen) met behulp van natriumcarbonaatoplossing 100 g Na₂CO₃/l (4.22). Laat bezinken en controleer of de precipitatie volledig is. Vul aan, meng en filtreer door een vouwfilter. Pipetteer met be-

hulp van een precisiepipet 50 ml van het filtraat in de conische kolf van 300 ml van het toestel (5.3). Breng met zoutzuur 2 N (4.23) op een pH van 3,0 met behulp van de pH-meter (5.5). Breng de pH ten slotte op 5,4 met behulp van natriumhydroxide-oplossing 0,1 N (4.20).

Om ammoniakverliezen tijdens de omzetting m.b.v. urease te voorkomen, wordt de conische kolf gesloten door middel van een doorboorde rubberen stop, voorzien van een trechter met kraan en een opvanginrichting, welke laatste precies 2 ml gesteld zoutzuur 0,1 N (4.24) bevat. Voeg via de trechter 20 ml urease-suspensie (4.25) toe en laat gedurende 1 uur staan bij 20 à 25 °C. Pipetteer vervolgens met behulp van een precisiepipet 25 ml gesteld zoutzuur 0,1 N (4.24) in de trechter, laat deze in de oplossing vloeien en spoel na met een weinig water. Spoel eveneens de inhoud van de opvanginrichting kwantitatief in de kolf.

Titreer de overmaat zuur met gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,1 N (4.20) tot pH 5,4 met behulp van de pH-meter (5.5).

7.2.6.2. Blancobepaling

Zie 7.1.1.3.

7.2.6.3. Uitdrukking van het resultaat

$$\% \text{ N (ureumstikstof)} = \frac{(a - A) \cdot 0,14}{M}$$

waarin:

a = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,1 N, gebruikt bij de blancobepaling, uitgevoerd onder precies dezelfde omstandigheden als de analyse,

A = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,1 N gebruikt bij de analyse,

M = massa van het monster, uitgedrukt in g, aanwezig in het aliquote gedeelte, genomen voor de analyse.

Opmerkingen:

1. Na het precipiteren met bariumhydroxide en natriumcarbonaat wordt zo snel mogelijk aangevuld, gefiltreerd en op de juiste pH gebracht.
2. De titratie kan eveneens uitgevoerd worden met behulp van de indicator (4.29.2), maar het omslagpunt is dan moeilijker waarneembaar.

7.2.6.4. Gravimetrische methode met xanthydrof

Pipetteer met behulp van een precisiepipet in een bekeerglas van 250 ml een aliquoot gedeelte van het filtraat (7.2.1.1 of 7.2.1.2), dat niet meer dan 0,02 g ureum bevat. Voeg toe 40 ml azijnzuur (4.14) en roer gedurende 1 minuut met een glazen roerstaaf. Laat een eventueel neerslag gedurende 5 minuten bezinken. Filtreer over een plat filter in een bekeerglas van 100 ml en was na met enkele milliliters azijnzuur (4.14). Voeg aan het filtraat toe onder voortdurend roeren met een roerstaaf druppelsgewijs 10 ml xanthydroloplossing (4.26). Laat staan totdat een neerslag ontstaat en roer dan opnieuw gedurende 1 à 2 minuten. Laat gedurende 1½ uur staan. Filtreer door een tevoren gedroogde en gewogen glazen filterkroes met behulp van een lage onderdruk. Was drie maal uit met telkens 5 ml ethanol (4.31); hierbij behoeft het azijnzuur niet kwantitatief verwijderd te worden. Droog de kroes met neerslag gedurende 1 uur bij 130 °C (niet hoger dan 145 °C). Laat afkoelen in een exsiccator en weeg.

7.2.6.5. Uitdrukking van het resultaat

$$\% \text{ N (ureum + biureet)} = \frac{6,67 \cdot M_1}{M_2}$$

waarin:

M_1 = massa van het verkregen neerslag, in g,

M_2 = massa van het monster, uitgedrukt in g, aanwezig in het aliquote deel, genomen voor de bepaling.

Bepaal de correctie's voor de blanco. Biureet kan met xanthydrool eveneens een neerslag vormen. Deze fout kan echter verwaarloosd worden, indien het absoluut gehalte aan biureet in de samengestelde meststof slechts gering is.

7.2.6.6. Methode door berekening uit het verschil

Ureumstikstof kan eveneens berekend worden volgens onderstaande tabel:

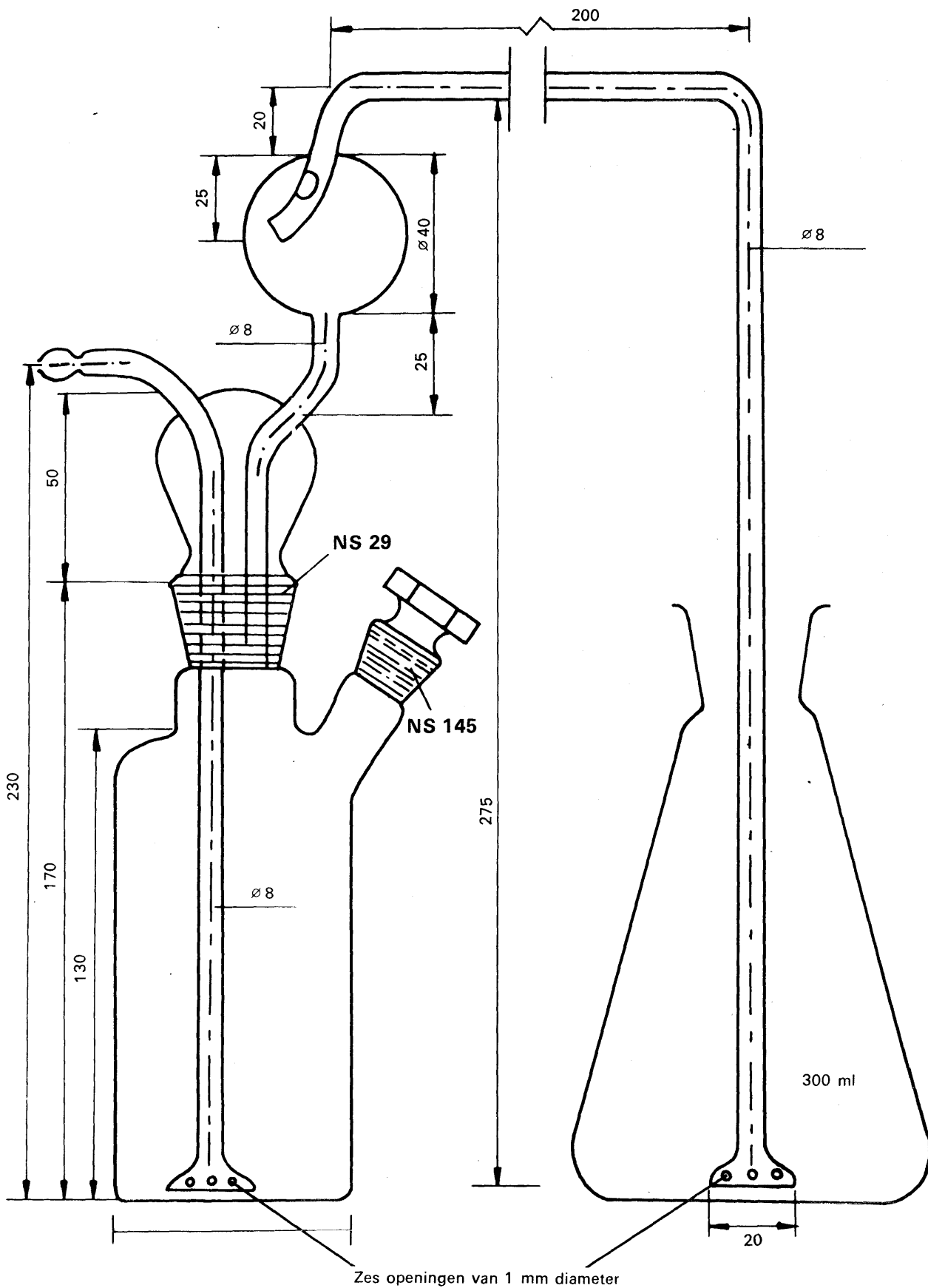
Geval	Nitraat-N	Ammonium-N	Cyaanamide-N	Vershil
1	afwezig	aanwezig	aanwezig	(7.2.2.4) - (7.2.5.5 + 7.2.7)
2	aanwezig	aanwezig	aanwezig	(7.2.3.2) - (7.2.5.5 + 7.2.7)
3	afwezig	aanwezig	afwezig	(7.2.2.4) - (7.2.5.5)
4	aanwezig	aanwezig	afwezig	(7.2.3.2) - (7.2.5.5)

7.2.7. Cyaanamidestikstof

Pipetteer een aliquoot gedeelte van het filtraat (7.2.1.2), dat 10 à 30 mg cyaanamidestikstof bevat, in een bekeerglas van 250 ml. Handel verder volgens methode 2.4.

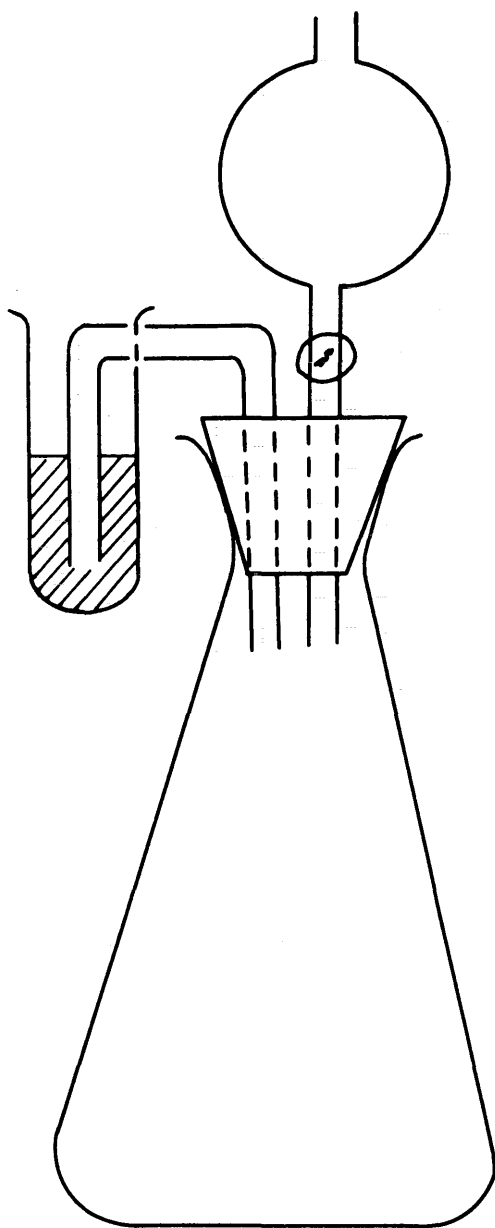
8. CONTROLE OP DE RESULTATEN

- 8.1. In sommige gevallen kan men een verschil vinden tussen stikstof totaal, verkregen door rechtstreeks inwegen van het monster (7.1) en oplosbare stikstof totaal (7.2.2.). Dit verschil zal echter niet meer mogen zijn dan 0,5 %. Indien het wel meer bedraagt, dan bevat de meststof vormen van onoplosbare stikstof, die niet in de lijst van de richtlijn zijn opgenomen.
- 8.2. Controleer vóór elke analyse de goede werking van de toestellen en de juiste uitvoering van de analysetechnieken met een standaardoplossing, die de verschillende stikstofvormen bevat in ongeveer dezelfde verhoudingen als die van het monster. Deze standaardoplossing wordt bereid, uitgaande van gestelde oplossingen van kaliumthiocyanaaat (4.3), kaliumnitraat (4.4), ammoniumsulfaat (4.5) en ureum (4.6).



Figuur 6

Toestel voor de bepaling van ammoniumstikstof
(7.2.5.3)



Figuur 7

Toestel voor de bepaling van ureumstikstof

(7.2.6.1)

Methode 2.6.2

BEPALING VAN DE GEHALTEN AAN STIKSTOF IN MESTSTOFFEN, DIE NITRAATSTIKSTOF, AMMONIUMSTIKSTOF EN UREUMSTIKSTOF BEVATTEN

1. DOEL

Dit document beschrijft een vereenvoudigde methode ter bepaling van de verschillende stikstofvormen in meststoffen die daarin uitsluitend voorkomen als nitraat, ammoniak en ureum.

2. TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode is van toepassing op elke meststof aangenomen in de Richtlijn 76/116/EEG van de Raad van 18 december 1975, waarin stikstof in de vorm van nitraat, ammoniak en ureum voorkomt.

3. BEGINSSEL

Op basis van een zelfde oplossing van het monster worden de volgende bepalingen uitgevoerd in verschillende aliquote delen:

3.1. Stikstof totaal

3.1.1. bij afwezigheid van nitraten, door destructie volgens Kjeldahl van de oplossing;

3.1.2. bij aanwezigheid van nitraten, door destructie volgens Kjeldahl van de oplossing na reductie volgens Ulsch;

in beide gevallen wordt de ammoniak bepaald zoals beschreven in methode 2.1.

3.2. De oplosbare stikstof totaal, exclusief het aanwezige nitraatstikstof, door destructie volgens Kjeldahl na verwijdering, in zuur milieu, van de nitraatstikstof door middel van ijzer(II)sulfaat; de ammoniak wordt bepaald zoals beschreven in methode 2.1.

3.3. Nitraatstikstof, door bepaling van verschillen: tussen 3.1.2 en 3.2 en/of tussen het oplosbare stikstof totaal (3.1.2) en het totaal van de ammoniumstikstof en ureumstikstof (3.4 + 3.5).

3.4. Ammoniumstikstof, door uitdrijving in de koude uit zwak alkalisch milieu; de ammoniak wordt opgevangen in een gestelde hoeveelheid zwavelzuur en bepaald als aangeduid in methode 2.1.

3.5. Ureumstikstof, en wel:

3.5.1. door omzetting door middel van urease in ammoniak, dat getitreerd wordt met behulp van een getitreerde oplossing van zoutzuur
of

3.5.2. gravimetrisch, met behulp van xanthydrool. Stikstof van gecoprecipiteerd biureet kan zonder grote afwijking worden gelijkgesteld aan ureumstikstof daar het gehalte ervan in samengestelde meststoffen in het algemeen gering blijft
of

3.5.3. door berekening van verschillen volgens onderstaande tabel.

Geval	Nitraat-N	Ammoniak-N	Vershil
1	afwezig	aanwezig	(3.1.1) - (3.4)
2	aanwezig	aanwezig	(3.2) - (3.4)

4. REAGENTIA
- Gedestilleerd of gedemineraliseerd water
- 4.1. Kaliumsulfaat pro analyse.
- 4.2. IJzerpoeder pro analyse, gereduceerd met waterstof (de voorgeschreven hoeveelheid ijzer moet ten minste 50 mg nitraatstikstof kunnen reduceren).
- 4.3. Kaliumnitraat pro analyse.
- 4.4. Ammoniumsulfaat pro analyse.
- 4.5. Ureum pro analyse.
- 4.6. Zwavelzuuroplossing 0,2 N, gesteld.
- 4.7. Natriumhydroxyde-oplossing ca. 300 g/l, vrij van ammoniak.
- 4.8. Natriumhydroxyde- of kaliumhydroxyde-oplossing 0,2 N, gesteld, vrij van carbonaten.
- 4.9. Zwavelzuur $d = 1,84$.
- 4.10. Zoutzuur, verdund 1 + 1.
- 4.11. Azijnzuur 96-100 %.
- 4.12. Zwavelzuur, verdund, 300 g H_2SO_4/l , vrij van ammoniak.
- 4.13. IJzersulfaat, kristallijn ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$).
- 4.14. Zwavelzuuroplossing 0,1 N, gesteld.
- 4.15. Octanol.
- 4.16. Verzadigde oplossing van kaliumcarbonaat.
- 4.17. Natrium- of kaliumhydroxyde-oplossing 0,1 N, gesteld.
- 4.18. Verzadigde bariumhydroxyde-oplossing.
- 4.19. Natriumcarbonaatoplossing, 100 g Na_2CO_3/l .
- 4.20. Zoutzuuroplossing 2 N.
- 4.21. Zoutzuuroplossing 0,1 N, gesteld.
- 4.22. Urease-oplossing
0,5 g actieve urease suspenderen in 100 ml gedestilleerd water. Met een zoutzuuroplossing 0,1 N (4.21) met behulp van een pH-meter (5.5) op 5,4 brengen.
- 4.23. Xanthidrol
Een oplossing van 5 % in ethanol of methanol (4.28) (geen producten gebruiken die een groot gehalte aan onoplosbare stoffen bevatten). De oplossing is in een goed gesloten fles drie maanden houdbaar; bewaar de oplossing in het donker.

- 4.24. Katalysator
Koperoxyde (CuO): 0,3 à 0,4 g per bepaling of een equivalente hoeveelheid kopersulfaat (CuSO₄ · 5H₂O) van 0,95 tot 1,25 per bepaling.
- 4.25. Puimsteenkorrels, gewassen met zoutzuur en gegloeid.
- 4.26. Indicatoroplossingen
- 4.26.1. Mengindicator
Oplossing A: los 1 g methylrood op in 37 ml natriumhydroxyde-oplossing 0,1 N en vul aan met water tot 1 liter.
Oplossing B: los 1 g methyleenblauw op in water en vul aan tot 1 liter.
Meng 1 volumedeel van oplossing A met 2 volumedelen van oplossing B.
Deze indicator is in zuur milieu violet, in neutraal milieu grijs, en in alkalisch milieu groen. Gebruik van deze oplossing 0,5 ml (10 druppels).
- 4.26.2. Methylroodindicatoroplossing
Los 0,1 g methylrood op in 50 ml ethanol 95 %: vul aan met water tot 100 ml en filtreer eventueel. Deze indicator (4 à 5 druppels) kan in plaats van de hierboven vermelde worden gebruikt.
- 4.27. Indicatorpapier
Lakmoes, broomthymolblauw (of ander in het pH-gebied van 6 tot 8 gevoelig papier).
- 4.28. Ethanol of methanol: 95 %.
5. APPARATUUR
- 5.1. Destillatietoestel (zie methode 2.1).
- 5.2. Toestel voor de bepaling van de ammoniumstikstof volgens de analysetechniek (7.5.1)
Zie methode 2.6.1 en figuur 6.
- 5.3. Toestel voor bepaling van de ureumstikstof met behulp van urease (7.6.1)
Zie methode 2.6.1 en figuur 7.
- 5.4. Roteermolen, 35 tot 40 omwentelingen per minuut.
- 5.5. pH-meter.
- 5.6. Glaswerk:
— pipetten van 2, 5, 10, 20, 25, 50 en 100 ml, klasse A,
— Kjeldahl-kolven van 300 en 500 ml met lange hals,
— maatkolven van 100, 250, 500 en 1 000 ml,
— filterkroezen met bodem van gesinterd glas: poriënwijdte 5 tot 16 µm,
— mortieren.
6. BEREIDING VAN HET MONSTER
Zie methode 1.

7. WERKWIJZE

7.1. Analyse materiaal

Weeg tot op 1 mg nauwkeurig 10 g van het monster af en doe dit in een maatkolf van 500 ml. Voeg hieraan 50 ml water toe en vervolgens 20 ml verdund zoutzuur (4.10). Zwenk om en laat staan tot een eventuele koolzuurontwikkeling beëindigd is. Voeg vervolgens 400 ml water toe en laat het mengsel gedurende een half uur in de roteermolen (5.4) draaien. Breng op volume door aanvulling met water, homogeniseer de oplossing en filtreer over een droog filter in een droge kolf.

7.2. Stikstof totaal

7.2.1. *Bij afwezigheid van nitraten*

Pipetteer in een destructiekolf van 300 ml een aliquoot gedeelte van het filtraat (7.1), dat ten hoogste 100 mg stikstof bevat. Voeg toe 15 ml geconcentreerd zwavelzuur (4.9), 0,4 g koperoxyde of 1,25 g kopersulfaat (4.24) en enkele stukjes puimsteen (4.25). Verhit aanvankelijk matig om de destructie op gang te brengen en vervolgens levendig, totdat de vloeistof helder of lichtgroen is geworden en er duidelijk witte dampen ontstaan. Laat de kolf afkoelen en spoel de inhoud kwantitatief over in de destillatiekolf. Verdun het water tot ca. 500 ml en voeg enkele stukjes puimsteen (4.25) toe. Verbind de destillatiekolf met het destillatietoestel (5.1) en handel verder als beschreven in 7.1.1.2 van methode 2.6.1.

7.2.2. *Bij aanwezigheid van nitraten*

Pipetteer met behulp van een precisiepipet in een conische kolf van 500 ml een aliquoot gedeelte van het filtraat (7.1), dat niet meer dan 40 mg nitraatstikstof bevat. In dit stadium van de analyse is de hoeveelheid stikstof totaal niet belangrijk. Voeg toe 10 ml zwavelzuur 300 g H₂SO₄/l (4.12) en 5 g ijzerpoeder (4.2). Sluit de kolf onmiddellijk met een horlogeglas af. Verwarm zacht tot een levendige, doch geen heftige, reactie. Stop dan het verwarmen en laat ten minste 3 uur staan bij kamertemperatuur. Spoel met water kwantitatief over in een maatkolf van 250 ml, zonder rekening te houden met het niet opgeloste ijzerpoeder. Vul aan en meng. Pipetteer in een destructiekolf van 300 ml een aliquoot gedeelte, dat ten hoogste 100 mg stikstof bevat.

Voeg toe 15 ml geconcentreerd zwavelzuur (4.9), 0,4 g koperoxyde of 1,25 g kopersulfaat (4.24) en enkele stukjes puimsteen (4.25). Verhit aanvankelijk matig om de destructie op gang te brengen en vervolgens levendig, totdat de vloeistof helder of lichtgroen is geworden en er duidelijk witte dampen ontstaan. Laat de kolf afkoelen en spoel de inhoud kwantitatief over in de destillatiekolf. Verdun met water tot ca. 500 ml en voeg enkele stukjes puimsteen (4.25) toe. Verbind de kolf met het destillatietoestel (5.1) en handel verder als beschreven in 7.1.1.2 van methode 2.6.1.

7.2.3. *Blancoproef*

Maak een blancobepaling onder dezelfde omstandigheden en houdt hiermede rekening bij het berekenen van het eindresultaat.

7.2.4. *Uitdrukking van het resultaat*

$$\% \text{ N totaal} = \frac{(a - A) \cdot 0,28}{M}$$

waarin:

a = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,2 N (4.8), gebruikt bij de blancobepaling, waarbij in de ontvanger van het destillatietoestel (5.1) eveneens 50 ml gesteld zwavelzuur 0,2 N (4.6) is gepipetteerd,

A = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumhydroxide oplossing 0,2 N (4.8), gebruikt bij de analyse,

M = massa van het monster, uitgedrukt in g, aanwezig in het aliquote gedeelte, zoals opgenomen in 7.2.1 of 7.2.2.

7.3. Stikstof totaal, exclusief het aanwezige nitraatstikstof**7.3.1. Analyse**

Pipetteer met behulp van een precisiepipet in een destructiekolf van 300 ml een aliquoot gedeelte van het filtraat (7.1), dat niet meer dan 50 mg te bepalen stikstof bevat. Verdun met water tot 100 ml, voeg toe 5 g ijzer(II)sulfaat (4.13), 20 ml geconcentreerd zwavelzuur (4.9) en enkele stukjes puimsteen (4.25). Verhit aanvankelijk matig en vervolgens krachtiger totdat witte dampen verschijnen. Zet de destructie nog 15 minuten voort. Stop dan het verwarmen, voeg als katalysator het koperoxide of kopersulfaat (4.24) toe en verhit opnieuw zodanig dat gedurende 10 à 15 minuten witte dampen vrijkomen. Laat de kolf afkoelen en spoel daarna de inhoud kwantitatief over in de destillatiekolf van het toestel (5.1). Verdun met water tot ca. 500 ml en voeg enkele stukjes puimsteen (4.25) toe. Verbind de kolf met het destillatietoestel (5.1) en handel verder als beschreven in 7.1.1.2 van methode 2.6.1.

7.3.2. Blancoproef

Zie 7.2.3.

7.3.3. Uitdrukking van het resultaat

$$\% (N_{\text{totaal}} - N_{\text{nitraat}}) = \frac{(a - A) \cdot 0,28}{M}$$

waarin:

a = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,2 N (4.8) gebruikt bij de blancobepaling, waarbij in de opvangkolf van het destillatietoestel (5.1) eveneens 50 ml van het gestelde zwavelzuur 0,2 N (4.6) is gebracht,

A = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,2 N (4.8) gebruikt bij de analyse,

M = massa van het monster, uitgedrukt in g, aanwezig in het aliquote gedeelte, genomen voor de bepaling.

7.4. Nitraatstikstof

Wordt verkregen door het verschil tussen:

7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.3),

of

7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.5),

of

7.2.4 - (7.5.3 + 7.6.6).

7.5. Ammoniakstikstof, in aanwezigheid van ureumstikstof**7.5.1. Analyse**

Pipetteer met behulp van een precisiepipet in het droge vat van het toestel (5.2) een aliquoot gedeelte van het filtraat (7.1), dat ten hoogste 20 mg ammoniumstikstof bevat. Sluit het toestel aan. Pipetteer met behulp van een precisiepipet in de conische kolf van 300 ml 50 ml gesteld zwavelzuur 0,1 N (4.14) en voldoende water om er voor te zorgen dat het vloeistofniveau zich ca. 5 cm boven de openingen in de gasinleidbuis bevindt. Breng via de zijhals van het vat het volume met water op ca. 50 ml en zwenk om.

Voeg enkele druppels octanol (4.15) toe om hinderlijke schuimvorming tijdens het inleiden van de luchtstroom te voorkomen. Maak vervolgens alkalisch met behulp van 50 ml verzadigde kalicarbonaatoplossing (4.16) en begin onmiddellijk uit de koude suspensie de nu vrijgekomen ammoniak uit te drijven. De hiervoor benodigde krachtige luchtstroom (snelheid ca. 3 l/min) wordt vooraf gezuiverd door deze te leiden door gaswasflessen met resp. verdund zwavelzuur en verdunde natriumhydroxide-oplossing. In plaats van lucht onder druk te gebruiken kan men

ook lucht door de oplossingen zuigen (waterstraalluchtpomp). Voorwaarde is dan dat de kolf, waarin de ammoniak wordt opgevangen, hermetisch verbonden wordt met de luchtinleidbuis.

De ammoniak is in het algemeen na 3 uur uitgedreven. Het verdient echter aanbeveling dit te controleren door de opvangkolf te verwisselen. Spoel na het beëindigen van de destillatie het uiteinde van de inleidbuis en de wand van de opvangkolf af met een weinig water en titreer de overmaat zuur met gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,1 N (4.17) tot het grijze omslagpunt van de indicator (4.26.1)

7.5.2. *Blancoproef*

Zie 7.2.3.

7.5.3. *Uitdrukking van het resultaat*

$$\% \text{ N ammonium} = \frac{(a - A) \cdot 0,14}{M}$$

waarin:

a = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,1 N (4.17) gebruikt bij de blancobepaling, waarbij in de opvangkolf van het toestel (5.2) eveneens 50 ml van het gestelde zwavelzuur 0,1 N (4.14) is gebracht,

A = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumhydroxide (4.17) gebruikt bij de analyse,

M = massa van het monster, uitgedrukt in g, aanwezig in het aliquote gedeelte, genomen voor de analyse.

7.6. *Ureumstikstof*

7.6.1. *Urease-methode*

Pipetteer met behulp van een precisiepipet in een maatkolf van 500 ml een aliquot deel van het filtraat (7.1) dat niet meer dan 250 mg ureumstikstof bevat. Voeg ter verwijdering van fosfaten zoveel verzadigde bariumhydroxide-oplossing (4.18) toe, dat een nieuwe toegeving geen precipitatie meer veroorzaakt. Verwijder de overmaat bariumionen (en de eventueel opgeloste calciumionen) met behulp van natriumcarbonaatoplossing 100 g $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{l}$ (4.19). Laat bezinken en controleer of de precipitatie volledig is. Vul aan, meng en filtreer door een vouwfilter. Pipetteer met behulp van een precisiepipet 50 ml van het filtraat in de conische kolf van 300 ml van het toestel (5.3). Breng het zoutzuur 2 N (4.20) op een pH van 3,0 met behulp van de pH-meter (5.5). Breng de pH ten slotte op 5,4 met behulp van natriumhydroxide-oplossing 0,1 N (4.17).

Om ammoniakverliezen tijdens de omzetting met behulp van urease te voorkomen, wordt de conische kolf gesloten door middel van een doorboorde rubber stop, voorzien van een trechter met kraan en een opvanginrichting, welke laatste precies 2 ml gesteld zoutzuur 0,1 N (4.21) bevat. Voeg via de trechter 20 ml urease-suspensie (4.22) toe en laat gedurende 1 uur staan bij 20 à 25 °C. Pipetteer vervolgens met behulp van een precisiepipet 25 ml gesteld zoutzuur 0,1 N (4.21) in de trechter, laat deze in de oplossing vloeien en spoel na met een weinig water. Spoel eveneens de inhoud van de opvanginrichting kwantitatief over in de kolf. Titreer de overmaat zuur met gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,1 N (4.17) tot pH 5,4 met behulp van de pH-meter (5.5).

Opmerkingen

1. Na precipitatie door de bariumhydroxide- en natriumcarbonaatoplossingen zo snel mogelijk aanvullen tot de maatstreep, filtreren en op de juiste pH brengen.
2. De titratie kan ook worden uitgevoerd met behulp van de indicator (4.2.6.2), de omslag is hierbij echter moeilijker waarneembaar.

7.6.2. *Blancoproef*

Zie 7.2.3.

7.6.3. *Uitdrukking van het resultaat*

$$\% N_{\text{ureum}} = \frac{(a-A) \cdot 0,14}{M}$$

waarin:

a = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumhydroxide-oplossing 0,1 N (4.17) gebruikt bij de blancobepaling, uitgevoerd onder precies dezelfde omstandigheden als de analyse.

A = aantal milliliters gestelde natrium- of kaliumoxide-oplossing 0,1 N (4.17) gebruikt bij de analyse.

M = masse van het monster, uitgedrukt in g, aanwezig in het aliquote gedeelte, genomen voor de analyse.

7.6.4. *Gravimetrische methode met xanthydrool*

Pipetteer met behulp van een precisiepipet in een bekersglas van 100 ml een aliquot gedeelte van het filtraat (7.1), dat niet meer dan 20 mg ureum bevat. Voeg toe 40 ml azijnzuur (4.11) en roer gedurende 1 minuut met een glazen roerstaaf. Laat een eventueel neerslag gedurende 5 minuten bezinken. Filtreer over een plat filter in een bekersglas van 100 ml en was na met enkele milliliters azijnzuur (4.11). Voeg aan het filtraat toe onder voortdurend roeren met een roerstaaf druppelsgevijs 10 ml xanthydroloplossing (4.23). Laat staan totdat een neerslag ontstaat en roer dan opnieuw gedurende 1 à 2 minuten. Laat gedurende 1½ uur staan. Filtreer door een tevoren gedroogde en gewogen glazen filterkroes met behulp van een geringe onderdruk. Was driemaal uit met telkens 5 ml ethanol (4.28); hierbij hoeft het azijnzuur niet kwantitatief verwijderd te worden. Droog de kroes met neerslag gedurende 1 uur bij 103 °C (niet hoger dan 145 °C). Laat afkoelen in een exsiccator en weeg.

7.6.5. *Uitdrukking van het resultaat*

$$\% N_{\text{ureum}} = \frac{6,67 \cdot M_1}{M_2}$$

waarin:

M₁ = massa van het verkregen neerslag in g,

M₂ = massa van het monster, uitgedrukt in g, aanwezig in het aliquote deel, genomen voor de bepaling.

Bepaal de correcties voor de blanco. Biureet kan met xanthydrool eveneens een neerslag vormen. Deze fout kan echter verwaarloosd worden, daar het absolute gehalte aan biureet in de samengestelde meststof slechts gering is.

7.6.6. *Methode door berekening van verschillen*

De ureumstikstof kan eveneens aan de hand van onderstaande tabel worden berekend:

Geval	Nitraatstikstof	Ammoniakstikstof	Ureumstikstof
1	afwezig	aanwezig	(7.2.4) - (7.5.3)
2	aanwezig	aanwezig	(7.3.3) - (7.5.3)

8. VERIFICATIE VAN DE RESULTATEN

Controleer voor elke analyse de goede werking van de apparatuur en de juiste uitvoering der technieken met een standaardoplossing waarin de verschillende stikstofvormen in ongeveer overeenkomstige hoeveelheden aan die van het monster aanwezig zijn. Deze standaardoplossing wordt bereid uit oplossingen van kaliumnitraat (4.3), ammoniumsulfaat (4.4) en ureum (4.5) van bekende concentratie.

Methoden 3

FOSFOR

Methoden 3.1

EXTRACTIES

Methode 3.1.1

EXTRACTIE VAN FOSFOR OPLOSBAAR IN MINERAAL ZUUR

1. DOEL

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de extractie van fosfor oplosbaar in mineraal zuur.

2. TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode is uitsluitend van toepassing op fosfaatmeststoffen, aangegeven in bijlage I van de richtlijn.

3. BEGINSEL

Extractie van fosfor van de meststof met een mengsel van salpeterzuur en zwavelzuur.

4. REAGENTIA

Gedestilleerd of gedeïoniseerd water.

4.1. Zwavelzuur $d = 1,84$.4.2. Salpeterzuur $d = 1,40$.

5. APPARATUUR

5.1. Kjeldahl-kolf met een inhoud van ten minste 500 ml of een kolf van 250 ml, voorzien van een terugvloeiakoeler.

5.2. Måatkolf van 500 ml.

6. MONSTERVOORBEREIDING

Zie methode 1.

7. UITVOERING

7.1. Analyse materiaal

Weeg af 2,5 g van het voorbereide monster, op 0,001 g nauwkeurig en breng over in een droge Kjeldahl-kolf (5.1).

7.2. Extractie

Voeg toe 15 ml water en zwenk om, ten einde de stof in suspensie te brengen. Voeg toe 20 ml salpeterzuur (4.2) en voorzichtig 30 ml zwavelzuur (4.1).

Breng, zodra een eventuele heftige reactie in het begin is afgelopen, de inhoud van de kolf langzaam aan de kook en houd gedurende 30 minuten aan de kook. Laat afkoelen en voeg vervolgens voorzichtig onder omzwenken toe ongeveer 150 ml water. Breng opnieuw aan de kook en houd gedurende 15 minuten aan de kook.

Koel volledig af en breng de oplossing kwantitatief over in een maatkolf van 500 ml. Vul aan, meng en filtreer door een droog vouwfilter, vrij van fosfor; werp het eerste gedeelte van het filtraat weg.

7.3. Bepaling

Verricht de bepaling van het forfor in een aliquoot gedeelte van de aldus verkregen oplossing volgens methode 3.2.

*Methode 3.1.2***EXTRACTIE VAN FOSFOR OPLOSBAAR IN 2 % MIERENZUUR (20 g/l)****1. DOEL**

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de extractie van fosfor oplosbaar in 2 % mierenzuur.

2. TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode is uitsluitend van toepassing op zachte natuurfosfaten.

3. BEGINSSEL

Extractie van P_2O_5 , oplosbaar in 2 % mierenzuur onder vastgestelde omstandigheden, ter onderscheiding van harde natuurfosfaten van zachte natuurfosfaten.

4. REAGENTIA**4.1. 2 % mierenzuuroplossing g/v.****N o o t**

Breng 82 ml mierenzuur (concentratie 98 à 100 %, $D_{20} = 1,22$) met gedestilleerd water op een volume van 5 liter.

5. APPARATUUR

Normale laboratoriumbenodigdheden en

5.1. Geijkte kolf van 500 ml b.v. Stohmann-kolf.**5.2. Roteerapparaat met 35 à 40 omwentelingen per minuut.**

6. MONSTERVEROORBEREIDING

Zie methode 1.
7. UITVOERING
- 7.1. Analyse materiaal

Weeg af 5 g van het voorbereide analysemateriaal, op 0,001 g nauwkeurig, en breng dit in een geijkte kolf van 500 ml (5.1).
- 7.2. Extractie

Voeg nu toe, onder voortdurend omzwenken met de hand, 2 % mierenzuur p.a. (temperatuur 20 ± 1 °C) tot ongeveer 1 cm onder de streep en vul dan aan tot de streep.

Sluit de kolf met een rubberstop. Laat nu gedurende 30 minuten roteren in het roterapparaat (5.2) bij 20 ± 2 °C. Filtreer vervolgens over een droog vouwfilter (vrij van fosfaten) in een droge ontvanger. Werp het eerste gedeelte van het filtraat weg.
- 7.3. Bepaling

Bepaal in een deel van het volkomen heldere filtraat het gehalte aan fosforzuuranhydride volgens methode 3.2.

Methode 3.1.3

EXTRACTIE VAN FOSFOR OPLOSBAAR IN 2 % CITROENZUUR (20 g/l)

1. DOEL

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de extractie van fosforzuuranhydride, oplosbaar in 2 % citroenzuur.
 2. TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode is uitsluitend van toepassing op thomasslakkenmeel (bijlage I A van de richtlijn).
 3. BEGINSSEL

Extractie van fosfor van de meststof door middel van citroenzuuroplossing 2 % onder bepaalde voorwaarden.
 4. REAGENTIA

Gedestilleerd of gedeïoniseerd water
 - 4.1. Citroenzuuroplossing 2 % (g/v), bereid uit zuiver gekristalliseerd, niet verveerd citroenzuur ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$).
- N o o t
- Controleer de concentratie van deze citroenzuuroplossing door 10 ml ervan te titreren met een gestelde oplossing van natriumhydroxide 0,1 N met fenolftaleïne als indicator.
- De sterkte van de oplossing is juist als men 28,55 ml natriumhydroxide-oplossing gebruikt bij de titratie.

5. APPARATUUR
- 5.1. Roteerapparaat, 35 à 40 omwentelingen per minuut.
6. MONSTERVOORBEREIDING

Verricht de analyse in het monster als zodanig, nadat het oorspronkelijke monster zorgvuldig is gemengd, ten einde verzekerd te zijn van homogeen analysemateriaal (zie methode 1).
7. UITVOERING
- 7.1. Analyse materiaal

Weeg af 5 g van het analysemateriaal, tot op 0,001 g nauwkeurig en breng dit over in een droge fles of kolf van ten minste 600 ml inhoud, met voldoende brede hals, zodat een volledige menging kan plaatsvinden.
- 7.2. Extractie

Voeg toe 500 ± 1 ml citroenzuuroplossing van 20 ± 1 °C. Schud krachtig met de hand tijdens de toevoeging van de eerste milliliters reagens om samenklonteren en aanhechten van de stof aan de wand te voorkomen.

Sluit de kolf of fles met een rubber stop en roteer gedurende 30 minuten in het roteerapparaat bij een temperatuur van 20 ± 2 °C. Filtreer onmiddellijk daarna door een droog vouwfilter, vrij van fosfaten, in een droge ontvanger; werp de eerste 20 ml van het filtraat weg.

Filtreer verder totdat een hoeveelheid filtraat verkregen is, voldoende voor de eigenlijke fosforbepaling.
- 7.3. Bepaling

Verricht de bepaling van het fosfor in een aliquoot deel van de aldus verkregen oplossing volgens methode 3.2.

Methode 3.1.4

EXTRACTIE VAN FOSFOR, OPLOSBAAR IN NEUTRAAL AMMONIUMCITRAAT

1. DOEL

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de extractie van fosfor, oplosbaar in neutraal ammoniumcitraat.
2. TOEPASSINGSGBIED

Deze methode is van toepassing op alle meststoffen waarin het gehalte aan fosforzuuranhydride, oplosbaar in neutraal ammoniumcitraat bepaald moet worden (zie bijlage I van de Richtlijn 76/116/EEG).
3. BEGINSSEL

Extractie van fosfor bij een temperatuur van 65 °C, met behulp van een neutrale ammoniumcitraatoplossing ($\text{pH} \approx 7,0$) onder vastgestelde omstandigheden.
4. REAGENTIA

Gedestilleerd of gedeïoniseerd water.
- 4.1. Neutrale ammoniumcitraatoplossing ($\text{pH} = 7,0$).

Deze oplossing moet per liter 185 g zuiver gekristalliseerd citroenzuur bevatten; zij moet een dichtheid hebben van 1,09 bij 20 °C en een pH van 7,0.

Bereid dit reagens als volgt:

Los 370 g zuiver gekristalliseerd citroenzuur ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) op in ca. 1,5 liter water en maak ongeveer neutraal door toevoeging van 345 ml ammoniumhydroxide-oplossing (280 à 290 g NH_3 per liter).

Indien de NH_3 -concentratie minder bedraagt dan 280 g/l, voeg dan de overeenkomstige grotere hoeveelheid ammoniumhydroxide-oplossing toe en los het citroenzuur op in overeenkomstig minder water.

Koel af en neutraliseer nauwkeurig als volgt:

Dompel de elektroden van een pH-meter in de oplossing en voeg onder voortdurend roeren (mechanische roerder) druppelgewijs ammonia, 280 à 290 g/l, toe, totdat een pH is bereikt van nauwkeurig 7,0 bij 20 °C. Breng dan met water op een volume van 2 liter en controleer nogmaals de pH.

Bewaar het reagens in een gesloten fles en controleer de pH regelmatig.

5. APPARATUUR

5.1. Bekerglas van 2 liter.

5.2. pH-meter.

5.3. Conische kolf van 200 of 250 ml.

5.4. Maatkolven van 500 ml en een van 2 000 ml.

5.5. Waterbad met thermostaat regelbaar op 65 °C, voorzien van een geschikte schud-inrichting (zie figuur 8 als voorbeeld).

6. MONSTERVOORBEREIDING

Zie methode 1.

7. UITVOERING

7.1. Analyse materiaal

Breng in een conische kolf van 200 of 250 ml, waarin 100 ml ammoniumcitraat-oplossing (4.1) van 65 °C aanwezig is, 1 g of 3 g van het te onderzoeken monster (zie bijlage I A en B van Richtlijn 76/116/EEG).

7.2. Analyse van de oplossing

Sluit de kolf hermetisch en schud om de meststof goed in suspensie te brengen, zonder klontvorming. Til de stop even op om de druk te herstellen en sluit de kolf opnieuw. Plaats de kolf in een waterbad dat zo geregeld is dat de inhoud van de kolf juist op 65 °C gehouden wordt; bevestig de kolf aan de schudinrichting (zie figuur 8). Tijdens het schudden moet het niveau van de suspensie in de kolf steeds onder het niveau van het water in het waterbad liggen⁽¹⁾. Het mechanisch schudden wordt zodanig geregeld, dat de stof steeds in suspensie blijft.

Neem na precies één uur schudden de kolf uit het waterbad.

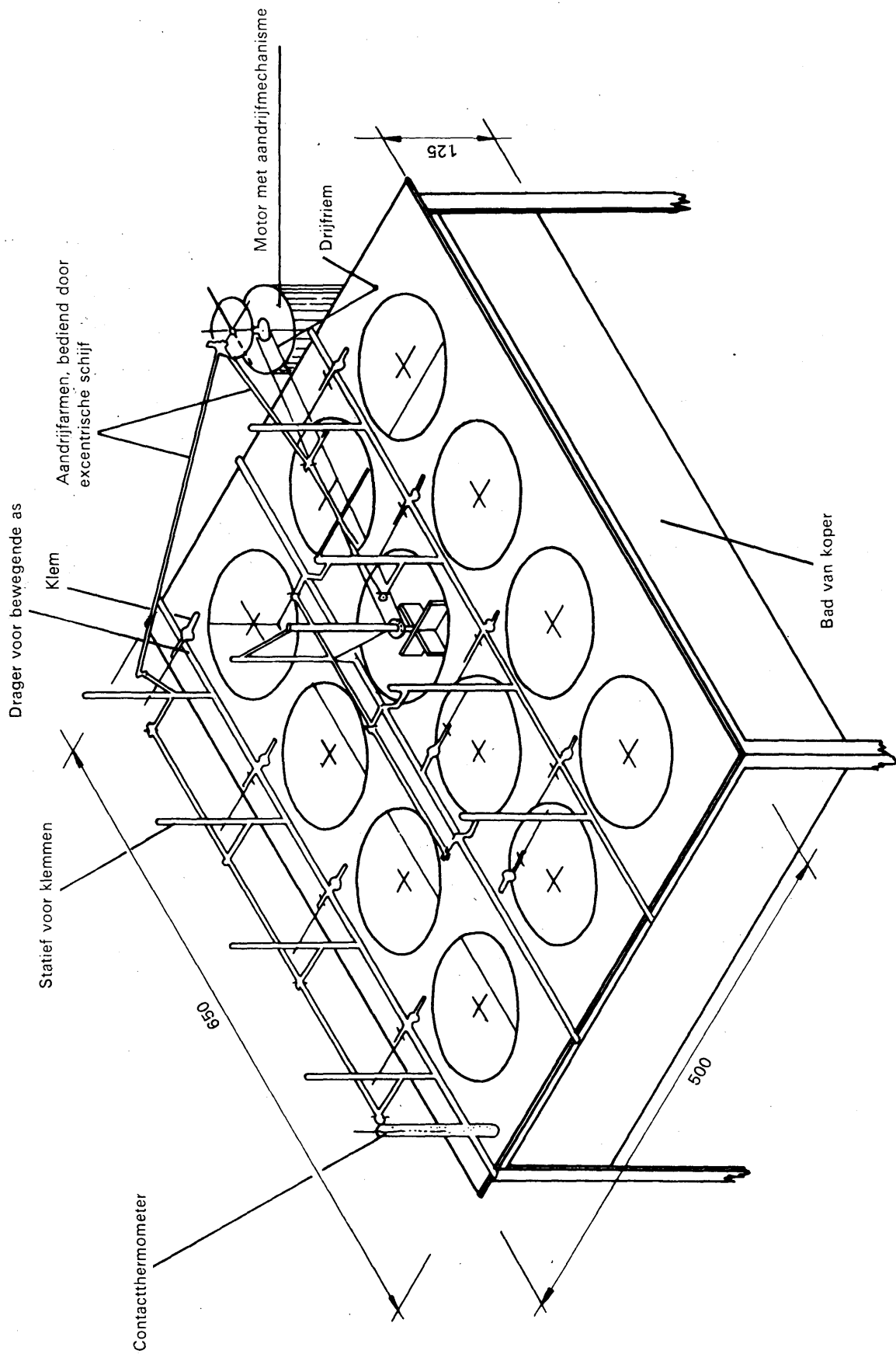
Koel onmiddellijk af onder stromend water tot kamertemperatuur en breng de inhoud van de kolf direct daarna kwantitatief over in een maatkolf van 500 ml met behulp van een straal water. Vul aan met water, meng zorgvuldig en filtreer door een droog vouwfilter met normale doorloopnelheid, vrij van fosfaat in een droge ontvanger. Werp het eerste gedeelte van het filtraat (ongeveer 50 ml) weg.

Vang vervolgens ongeveer 100 ml van het heldere filtraat op.

7.3. Bepaling

Bepaal in het verkregen extract het fosfor volgens methode 3.2.

⁽¹⁾ Indien men niet de beschikking heeft over een mechanisch schudapparaat, kan de kolf ook elke 5 minuten met de hand worden geschud.



Figuur 8

*Methoden 3.1.5***EXTRACTIE VAN FOSFOR, OPLOSBAAR IN ALKALISCH AMMONIUMCITRAAT***Methode 3.1.5.1***Extractie volgens Petermann bij 65 °C****1. DOEL**

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de warme extractie van fosfor, met behulp van alkalisch ammoniumcitraat.

2. TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode is uitsluitend van toepassing op dubbelkalkfosfaat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

3. BEGINSSEL

Het fosfor wordt bij een temperatuur van 65 °C geëxtraheerd met een alkalische ammoniumcitraatoplossing (Petermann) onder vastgestelde omstandigheden.

4. REAGENTIA

Gedestilleerd of gedeïoniseerd water van gelijke kwaliteit als gedestilleerd water.

4.1. Alkalische ammoniumcitraatoplossing (oplossing volgens Petermann).**4.2. Oplossing volgens Petermann****Eisen**

Per liter oplossing 173 g citroenzuur ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en 42 g ammoniumstikstof; de pH ervan dient te liggen tussen 9,4 en 9,7.

Bereiding op basis van diammoniumwaterstofcitraat

Breng 931 g diammoniumwaterstofcitraat (moleculair gewicht 226,19) in een maatkolf van 5 000 ml en los op in ongeveer 3 500 ml gedestilleerd water. Voeg voortdurend schudden en afkoelen in een stromend waterbad telkens kleine hoeveelheden ammonia toe. Indien men bij voorbeeld ammonia van $D_{20} = 0,906$ gebruikt (overeenkomend met een gehalte van 20,81 gewichtsprocent ammoniumstikstof) moet men 502 ml van deze oplossing gebruiken. Breng de temperatuur op 20 °C, vul aan met water tot de streep, meng en filtreer.

Bereiding op basis van citroenzuur en ammonia

Weeg nauwkeurig af 865 g zuiver citroenzuurmonohydraat en los dit op met ongeveer 2 500 ml water in een vat van ca. 5 l. Zet het vat in een koelbad en voeg toe in kleine porties onder voortdurend omzwenken ammonia ($D_{20} = 0,906$) met behulp van een trechter waarvan het uiteinde van de steel in de citroenzuuroplossing steekt. Voor een dichtheid van 0,906 bij 20 °C, hetgeen overeenkomt met een gehalte van 20,81 gewichtsprocenten ammoniumstikstof, moet een hoeveelheid van 1 114 ml ammoniakale oplossing gebruikt worden. Breng de temperatuur op 20 °C, breng de oplossing in een maatkolf van 5 000 ml. Vul aan met water tot de streep en meng.

Controleer het gehalte aan ammoniumstikstof als volgt

Pipetteer 25 ml in een maatkolf van 250 ml, vul aan met water tot de streep en meng. Pipetteer van deze verdunde oplossing 25 ml en bepaal het gehalte aan

ammoniumstikstof volgens methode 2.1. Als de oplossing goed is heeft men 15 ml H_2SO_4 0,5 N nodig.

Indien het gehalte aan ammoniumstikstof meer is dan 42 g/l zou men NH_3 kunnen blazen door een stroom van inert gas of door een lichte verwarming om de pH op 9,7 te brengen. Men dient dan een tweede controle uit te voeren.

Indien het gehalte aan ammoniumstikstof minder bedraagt dan 42 g/l moet men een hoeveelheid ammoniakale oplossing toevoegen:

$$M = (42 - n \cdot 2,8) \cdot \frac{500}{20,81} \text{ g}$$

of een volume $V = \frac{M}{0,906}$ ml bij 20 °C.

Als V lager is dan 25 ml brengt men deze direct in de 5-liter kolf met een hoeveelheid van $V \times 0,173$ g citroenzuur poedervorm.

Als V hoger is dan 25 ml, moet een nieuwe hoeveelheid van 1 liter reagens gemaakt worden onder de volgende voorwaarden:

Weeg af 173 g citroenzuur en los dit op in 500 ml water. Voeg toe onder de boven omschreven voorzorgen $225 + V \times 1,206$ ml van de ammonia die gediend heeft om de 5 liter reagens te bereiden. Vul aan met water tot de streep en meng.

Meng deze liter met de 4,975 liter die eerder is bereid.

5. APPARATUUR

5.1. Waterbad, instelbaar op 65 ± 1 °C.

5.2. Geijkte kolf van 500 ml b.v. Stohmann-kolf.

6. MONSTERVOORBEREIDING

Zie methode 1.

7. UITVOERING

7.1. Analyse materiaal

Weeg af 1 g van het voorbereide monster, op 0,001 g nauwkeurig, en breng dit in een geijkte Stohmann-kolf van 500 ml (5.2).

7.2. Extractie

Voeg toe 200 ml alkalisch ammoniumcitraatoplossing (4.1). Sluit de kolf en schud krachtig met de hand om te voorkomen dat het materiaal gaat klonteren en aan de wand blijft vastzitten.

Plaats de kolf in een op 65 °C ingesteld waterbad en schud gedurende het eerste halve uur elke 5 minuten. Licht telkens na het schudden de stop op om de druk weg te nemen. De waterspiegel van het waterbad dient hoger te staan dan het niveau van de oplossing in de kolf.

Laat de kolf nog een uur in het waterbad van 65 °C staan en schud nu elke 10 minuten. Neem de kolf uit het bad. Laat afkoelen tot kamertemperatuur (ca. 20 °C). Vul met gedestilleerd water aan tot 500 ml, meng en filtreer over een droog vouwfilter (vrij van fosfaten). Werp het eerste gedeelte van het filtraat weg.

7.3. Bepaling

Bepaal in een deel van de aldus verkregen oplossing het geëxtraheerde P_2O_5 volgens methode 3.2.

*Methode 3.1.5.2***Extractie volgens Petermann bij kamertemperatuur****1. DOEL**

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de koude extractie van fosfor, met behulp van alkalisch ammoniumcitraat.

2. TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode is uitsluitend van toepassing op gloeifosfaat.

3. BEGINSSEL

Het fosfor wordt bij een temperatuur van ca. 20 °C geëxtraheerd met een alkalische ammoniumcitraatoplossing (Petermann) onder vastgestelde omstandigheden.

4. REAGENTIA

Zie methode 3.1.5.1.

5. APPARATUUR**5.1. Geijkte kolf van 250 ml b.v. Stohmann-kolf.****5.2. Roteerapparaat met 35 à 40 omwentelingen per minuut.****6. MONSTERVOORBEREIDING**

Zie methode 1.

7. UITVOERING**7.1. Analyse materiaal**

Weeg af 2,5 g van het voorbereide monster, op 0,001 g nauwkeurig, en breng dit in een geijkte kolf van 250 ml (5.1).

7.2. Extractie

Voeg een weinig Petermann-oplossing van 20 °C toe, zwenk krachtig om ten einde de vorming van klonten te voorkomen en vastzitten van de stof aan de wand te verhinderen. Vul nu aan met Petermann-oplossing tot de streep en sluit de kolf met een rubberstop.

Laat vervolgens gedurende 2 uur roteren in het roteerapparaat (5.2). Filtreer onmiddellijk over een droog vouwfilter (vrij van fosfaat) in een droge ontvanger. Werp het eerste gedeelte van het filtraat weg.

7.3. Bepaling

Bepaal in een deel van de aldus verkregen oplossing het geëxtraheerde fosfor volgens methode 3.2.

Methode 3.1.5.3

Extractie van fosfor, oplosbaar in alkalisch ammoniumcitraat volgens Joulie

1. DOEL

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de extractie van fosfor, oplosbaar in een alkalische ammoniumzuurcitraatoplossing volgens Joulie.

2. TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode is van toepassing op alle fosfaatmeststoffen, zowel enkelvoudige als samengestelde, waarin het fosforzuuranhydride aanwezig is in de vorm van calciumaluminiumfosfaat.

3. BEGINSEL

Extractie bij een temperatuur van ca. 20 °C door schudden onder vastgestelde omstandigheden met een alkalische ammoniumcitraatoplossing van een bepaalde samenstelling, eventueel bij aanwezigheid van oxine.

4. REAGENTIA

Gedestilleerd of geheel gedeïoniseerd water.

4.1. Alkalische ammoniumcitraatoplossing volgens Joulie.

Deze oplossing bevat per liter 400 g citroenzuur en 153 g NH₃. Het gehalte aan vrije ammoniak bedraagt ongeveer 55 g per liter. De oplossing kan op een van de volgende wijzen worden bereid:

4.1.1. Los op in een maatkolf van 1 liter met stop 400 g zuiver citroenzuur (C₆H₈O₇·H₂O) in ongeveer 600 ml ammonia (D₂₀ = 0,925, d.w.z. 200 g NH₃ per liter). Het citroenzuur wordt in porties van 50 à 80 g toegevoegd en hierbij wordt gekoeld, zodat de maximumtemperatuur niet meer dan 50 °C wordt. Vul met ammonia aan tot 1 liter.

4.1.2. Los op in een maatkolf van 1 liter 432 g zuiver diammoniumwaterstofcitraat (C₆H₁₄N₂O₇) en voeg toe 440 ml ammonia (D₂₀ = 0,925). Vul aan met water tot 1 liter.

N o o t

Controle van het gehalte aan totaal ammoniak.

Pipetteer 10 ml van de citraatoplossing in een maatkolf van 250 ml en vul aan met water tot de streep. Bepaal dan in 25 ml het gehalte aan ammoniumstikstof volgens methode 2.1.

1 ml H₂SO₄ 0,5 N = 0,008516 g NH₃.

Het reagens wordt geacht goed te zijn, indien onder deze omstandigheden het verbruikte aantal milliliters zwavelzuur gelegen is tussen 17,7 en 18,0.

Voeg per 0,1 ml, die minder getitreerd is dan 18,0 ml, aan de oplossing toe 4,25 ml ammonia (D₂₀ = 0,925).

4.2. 8-Hydroxychinoline (oxine) in poedervorm.

5. APPARATUUR

- 5.1. Kleine glazen of porseleinen mortier met stamper.
- 5.2. Maatkolf van 500 ml.
- 5.3. Maatkolf van 1000 ml.
- 5.4. Roteerapparaat: 35 à 40 omwentelingen per minuut.

6. MONSTERVOORBEREIDING

Zie methode 1.

7. UITVOERING**7.1. Analyse materiaal**

Weeg af 1 g van de voorbereide meststof, op 0,0005 g nauwkeurig en breng dit in een kleine mortier.

7.2. Extractie

Voeg ter bevochtiging ca. 10 druppels citraatoplossing (4.1) toe. Wrijf dan zorgvuldig fijn. Voeg toe 20 ml citraatoplossing (4.1), verdun hiermede de pasta en laat dan ongeveer 1 minuut staan.

Schenk de bovenstaande vloeistof in de maatkolf van 500 ml en draag daarbij zorg dat niet-fijngewreven delen niet worden meegesleept. Wrijf die opnieuw aan met de stamper en herhaal nog viermaal de bewerking, zodat na het beëindigen van de vijfde bewerking al het analyse materiaal in de kolf is gebracht. De totale hoeveelheid citraat, gebruikt bij deze bewerkingen, dient ongeveer 100 ml te bedragen.

Spoel de mortier en de stamper af boven de kolf met 40 ml gedestilleerd water.

Sluit de kolf en laat gedurende 3 uur roteren in het roteerapparaat (5.4).

Laat dan 15 à 16 uur staan; schud vervolgens opnieuw gedurende 3 uur bij dezelfde omstandigheden. De temperatuur dient gedurende alle bewerkingen op 20 ± 2 °C te worden gehouden.

Vul aan met gedestilleerd water tot de streep en filtreer over een droog filter. Werp het eerste gedeelte van het filtraat weg en vang het heldere filtraat op in een droge ontvanger.

7.3. Bepaling

Bepaal in een deel van de aldus verkregen oplossing het geëxtraheerde fosfor volgens methode 3.2.

8. BIJLAGE

Door oxine te gebruiken is het mogelijk deze methode toe te passen op magnesiumhoudende meststoffen. Het wordt aanbevolen oxine te gebruiken indien de verhouding tussen de gehalten aan magnesium en fosforzuuranhydride groter is dan 0,03. In dit geval wordt aan het bevochtigde monster 3 g oxine toegevoegd. Het gebruik van oxine bij afwezigheid van magnesium heeft geen storende invloed op de latere bepaling. Indien het echter zeker is, dat magnesium afwezig is, dan hoeft geen oxine te worden gebruikt.

*Methode 3.1.6***EXTRACTIE VAN FOSFOR, OPLOSBAAR IN WATER****1. DOEL**

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de extractie van fosfor, oplosbaar in water.

2. TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode is van toepassing op alle meststoffen, met inbegrip van samengestelde meststoffen, waarin de bepaling van fosfor, oplosbaar in water, uitgevoerd moet worden.

3. BEGINSSEL

Het fosforzuuranhydride wordt met water geëxtraheerd door schudden in een roteerapparaat onder vastgestelde omstandigheden.

4. REAGENTIA

Gedestilleerd of gedeïoniseerd water van gelijke kwaliteit als gedestilleerd water.

5. APPARATUUR

5.1. Geijkte kolven van 500 ml u.v. Stohmann-kolven.

5.2. Roteerapparaat met 35 à 40 omwentelingen per minuut.

6. MONSTERVOORBEREIDING

Zie methode 1.

7. UITVOERING**7.1. Analyse materiaal**

Weeg af 5 g van het voorbereide monster, op 0,001 g nauwkeurig, en breng dit in de geijkte Stohmann-kolf van 500 ml (5.1).

7.2. Extractie

Voeg aan de kolf toe 450 ml water van 20 à 25 °C.

Laat gedurende 30 minuten roteren.

Vul vervolgens met water aan tot de streep, meng zorgvuldig en filtreer door een droog vouwfilter, vrij van fosfaten, in een droge ontvanger.

7.3. Bepaling

Bepaal in een deel van de aldus verkregen oplossing het geëxtraheerde fosfor volgens methode 3.2.

Methode 3.2

BEPALING VAN FOSFOR IN EXTRACTEN

(Gravimetrische methode als chinolinefosformolybdaat)

1. DOEL

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de bepaling van fosfor in extracten van meststoffen.

2. TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode is van toepassing op alle extracten van meststoffen⁽¹⁾, die dienen voor het bepalen van de verschillende vormen van fosfor.

3. BEGINSSEL

Na een eventuele hydrolyse wordt fosfor⁽¹⁾ in zuur milieu geprecipiteerd als chinolinefosformolybdaat.

Na filtreren en uitwassen wordt het neerslag gedroogd bij 250 °C en gewogen.

Onder de gegeven omstandigheden treden er geen storingen op door eventueel in de oplossing aanwezige verbindingen, die daartoe aanleiding kunnen geven (minerale en organische zuren, ammoniumionen, oplosbare silicaten, enz.), of men nu voor het precipiteren een reagens gebruikt op basis van natriummolybdaat, dan wel op basis van ammoniummolybdaat.

4. REAGENTIA

Gedestilleerd of gedeïoniseerd water.

4.1. Zuiver geconcentreerd salpeterzuur $d = 1,40$.

4.2. Bereiding van het reagens.

4.2.1. Bereiding van het reagens op basis van natriummolybdaat

Oplossing A: los op 70 g gekristalliseerd natriummolybdaat (dihydraat) p.a. in 100 ml water.

Oplossing B: los op 60 g zuiver citroenzuurmonohydraat in 100 ml en voeg hieraan toe 85 ml geconcentreerd salpeterzuur (4.1).

Oplossing C: voeg onder roeren oplossing A bij oplossing B; aldus verkrijgt men oplossing C.

Oplossing D: voeg toe aan 50 ml water 35 ml geconcentreerd salpeterzuur (4.1) en vervolgens 5 ml zuiver vers gedestilleerd chinoline. Giet deze oplossing bij oplossing C, meng zorgvuldig en laat dan een nacht in het donker staan. Vul daarna aan met water tot 500 ml, meng opnieuw en filtreer door een glasfiltertrechter (5.6).

4.2.2. Bereiding van het reagens op basis van ammoniummolybdaat

Oplossing A: los op 100 g ammoniummolybdaat p.a. in 300 ml water onder zacht verwarmen en nu en dan roeren.

Oplossing B: los op 120 g zuiver citroenzuurmonohydraat in 200 ml water en voeg toe 170 ml geconcentreerd salpeterzuur (4.1).

⁽¹⁾ Fosfor oplosbaar in mineraalzuur, fosfor oplosbaar in water, fosfor oplosbaar in ammoniumcitraatoplossingen, fosfor oplosbaar in 2 % citroenzuur en fosfor oplosbaar in 2 % mierenzuur.

Oplossing C: meng 70 ml geconcentreerd salpeterzuur (4.1) met 10 ml zuiver vers gedestilleerd chinoline.

Oplossing D: giet oplossing A langzaam onder goed omroeren bij oplossing B. Voeg na zorgvuldig mengen aan dit mengsel oplossing C toe en vul aan tot 1 liter. Laat gedurende 2 dagen in het donker staan en filtreer dan door een glasfiltertrechter (5.6).

De reagentia 4.2.1 en 4.2.2 zijn bij toepassing gelijkwaardig. Zij moeten in het donker bewaard worden in goed gesloten polyethyleenflessen.

5. APPARATUUR

Gebruikelijke laboratoriumbenodigdheden en

- 5.1. Conische kolven van 500 ml met wijde hals.
- 5.2. Pipetten van 10, 25 en 50 ml, klasse A.
- 5.3. Glasfilterkroezen, poriënwijdte 5-20 μm .
- 5.4. Afzuigfles voor filtratie onder verminderde druk.
- 5.5. Droogstoof, regelbaar op 250 °C (± 10 °C).
- 5.6. Glasfiltertrechter, poriënwijdte 5-20 μm .

6. UITVOERING

6.1. Afmeten van de oplossing

Pipetteer een aliquoot deel van het extract van de meststof (zie tabel 2), dat ca. 10 mg P_2O_5 bevat, in een conische kolf van 500 ml. Voeg toe 15 ml geconcentreerd salpeterzuur ⁽¹⁾ (4.1) en breng met water op een volume van ca. 100 ml.

Tabel 2

Opgave van de te nemen hoeveelheden fosfaatoplossingen voor het neerslaan als chinolinefosformolybdaat

% P_2O_5 in de meststof	% P in de meststof	Inwegen (g)	Verdunnen tot (ml)	Afpipetteren (ml)	Verdunnen tot (ml)	Afpipetteren voor neerslaan (ml)	Omrekenings- factor (F) van chinolinefosfor- molybdaat in % P_2O_5	Omrekenings- factor (F') van chinolinefosfor- molybdaat in % P
5-10	2,2-4,4	1	500	—	—	50	32,074	13,984
		5	500	—	—	10	32,074	13,984
10-25	4,4-11,0	1	500	—	—	25	64,148	27,968
		5	500	50	500	50	64,148	27,968
meer dan 25	meer dan 11	1	500	—	—	10	160,370	69,921
		5	500	50	500	25	128,296	55,937

⁽¹⁾ 21 ml, indien in de te precipiteren oplossing meer dan 15 ml citraatoplossing (neutraal ammoniumcitraat, alkalisch ammoniumcitraat Petermann of alkalisch ammoniumcitraat Joulie) aanwezig is.

6.2. Hydrolyse

Indien in de oplossing de aanwezigheid verwacht wordt van meta-, pyro- of polyfosfaten, wordt als volgt gehydrolyseerd.

Breng de inhoud van de conische kolf aan de kook en houd juist aan de kook totdat volledige hydrolyse is bereikt (in het algemeen 1 uur). Draag hierbij zorg — b.v. door middel van een terugvloeiakoelsysteem — dat geen verliezen kunnen ontstaan door spatten en dat ten hoogste tot de helft van het beginvolume wordt ingedampt. Breng, na het beëindigen van de hydrolyse, met water op het oorspronkelijke volume.

6.3. Drogen en wegen van de glazen filterkroes

Droog een glazen filterkroes (5.3) gedurende ten minste 15 minuten in een droogstoof (5.5) bij 250 ± 10 °C. Laat vervolgens afkoelen in een exsiccator en weeg.

6.4. Precipitatie

Breng de zure oplossing in de conische kolf juist aan de kook en precipiteer het chinolinefosformolybdaat als volgt:

Voeg toe in een dunne straal onder voortdurend roeren 40 ml van het neerslagreagens (4.2.1 of 4.2.2) ⁽¹⁾. Plaats de kolf gedurende 15 minuten in kokend water en zwenk gedurende die tijd nu en dan om. Men kan onmiddellijk of na afkoelen filtreren.

6.5. Filtreren en uitwassen

Filtreer de bovenstaande vloeistof onder drukvermindering af. Was het neerslag in de kolf uit door zesmaal te decanteren met telkens 30 ml water.

Breng de rest van het neerslag nu kwantitatief in de kroes met behulp van een spuitfles. Was viermaal uit met in totaal 20 ml water en laat hierbij telkens het waswater nagenoeg geheel doorlopen. Zuig het neerslag ten slotte geheel droog.

6.6. Drogen en wegen

Droog de kroes aan de buitenkant af met filtreerpapier. Plaats de kroes in een droogstoof (5.5) en droog bij een werkelijke temperatuur van 250 ± 10 °C tot constante massa (in het algemeen 15 minuten); laat dan afkoelen in een exsiccator tot kamertemperatuur en weeg snel.

6.7. Blancobepaling

Verricht voor elke serie bepalingen een blancobepaling met alleen de reagentia en de oplosmiddelen (citraatoplossing enz.) in de bij de extractie gebruikte verhoudingen en neem deze in aanmerking bij het berekenen van het eindresultaat.

6.8. Controlebepaling

Verricht een controle-analyse in een aliquoot deel van een oplossing van kaliumdiwaterstoffosfaat p.a. in water, dat 10 mg P_2O_5 bevat.

⁽¹⁾ Voor het precipiteren van fosfaat uit oplossingen, die meer dan 15 ml ammoniumcitraatoplossing (neutraal, Petermann of Joulie) bevatten en aangezuurd worden met 21 ml salpeterzuur (zie voetnoot bij 6.1), moet 80 ml reagens gebruikt worden.

7. UITDRUKKING VAN HET RESULTAAT

Indien men uitgaat van de in tabel 2 aangegeven hoeveelheden analysemateriaal en verdunningen, dan gelden de volgende formules:

$$\text{Percentage } P_2O_5 \text{ in de meststof} = (A - a) \cdot F$$

$$\text{Percentage P in de meststof} = (A - a) \cdot F'$$

waarin:

A = massa van het chinolinefosformolybdaat in g,

a = massa van het chinolinefosformolybdaat in g verkregen bij de blanco-bepaling,

F en F' = factoren, vermeld in de laatste twee kolommen van tabel 2.

Indien men uitgaat van andere hoeveelheden analysemateriaal en verdunningen, dan in tabel 2 aangegeven, dan gelden de volgende formules:

$$\text{Percentage } P_2O_5 \text{ in de meststof} = \frac{(A - a) \cdot f \cdot D \cdot 100}{M}$$

$$\text{Percentage P in de meststof} = \frac{(A - a) \cdot f' \cdot D \cdot 100}{M}$$

waarin:

f = omrekeningsfactor van chinolinefosformolybdaat naar P_2O_5 = 0,032074,

f' = omrekeningsfactor van chinolinefosformolybdaat naar P = 0,013984,

D = verdunningsfactor,

M = massa van het analysemateriaal in g.

Wanneer het gehalte aan fosfor van de meststof uitgedrukt wordt in P dient de uitslag in P_2O_5 te worden vermenigvuldigd met 0,436.

*Methode 4***KALIUM***Methode 4.1***BEPALING VAN KALIUM, OPLOSBAAR IN WATER**

1. DOEL

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de bepaling van het gehalte aan kalium, oplosbaar in water.

2. TOEPASSINGSGBIED

Deze methode is van toepassing op alle kalimestoffen, vermeld in bijlage I van de Richtlijn 76/116/EEG.

3. BEGINSSEL

Het kalium van het analysemonster wordt in water opgelost. Na verwijderen of binden van de voor de bepaling storende stoffen, wordt het kalium in zwak alkalisch milieu geprecipiteerd als kaliumtetrafenylboraat.

-
4. REAGENTIA
- Gedestilleerd of gedeïoniseerd water.
- 4.1. Heldere formaldehyde-oplossing p.a., 250 à 350 g/l.
- 4.2. Kaliumchloride p.a.
- 4.3. Natriumhydroxide-oplossing 10 N.
Men dient er voor te zorgen alleen kaliumvrije natriumhydroxide te gebruiken.
- 4.4. Indicator
Fenolftaleïne-oplossing 5 g/l in ethanol 90 %.
- 4.5. EDTA-oplossing
Los op in water 4 g van het dinatriumzout van ethyleendiaminetetra-azijnzuur-dihydraat in een maatkolf van 100 ml, vul aan en meng.
Bewaar dit reagens in een fles van kunststof.
- 4.6. NaTFB-oplossing
Los op in 480 ml water 32,5 g natriumtetrafenylboraat, voeg toe 2 ml natriumhydroxide-oplossing (4.3) en 20 ml magnesiumchloride-oplossing (100 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ per liter).
Schud gedurende 15 minuten en filtreer over een asvrij fijn filter.
Bewaar het reagens in een fles van kunststof.
- 4.7. Waswater
Verdun 20 ml van de NaTFB-oplossing (4.6) met water tot 1 000 ml.
- 4.8. Broomwater
Een verzadigde oplossing van broom in water.
5. APPARATUUR
Normale laboratoriumbenodigdheden en in het bijzonder:
- 5.1. Maatkolven van 1 000 ml.
- 5.2. Bekerglazen van 250 ml.
- 5.3. Filterkroezes, poriënwijde 5 à 20 μm .
- 5.4. Droogstoof, regelbaar op 120 ± 10 °C.
- 5.5. Exsiccator.

6. MONSTERVOORBEREIDING

Zie methode 1.

Bij kalizouten dient de fijnheid van het gemalen monster zodanig te zijn, dat het analysemateriaal goed representatief is; te dien einde wordt verwezen naar methode 1, 6, a).

Vervolgens dient het monster bijzonder zorgvuldig te worden gemengd.

7. UITVOERING**4.1. Analyse materiaal**

Weeg af een hoeveelheid van 10 g van het voorbereide monster, op 0,001 g nauwkeurig (5 g voor de kalizouten, die meer dan 50 % kaliumoxide bevatten). Breng dit analysemateriaal over in een bekersglas van 600 ml met ongeveer 400 ml water. Breng aan de kook en laat gedurende 30 minuten koken. Koel af en breng kwantitatief over in een maatkolf van 1 000 ml, vul aan, meng en filtreer in een droge ontvanger. Werp de eerste 50 ml van het filtraat weg (zie 7.6 onder a)) van de noot betreffende de uitvoering).

7.2. Bereiding van het te precipiteren aliquote deel

Pipetteer een gedeelte van het filtraat dat 25 à 50 mg kalium bevat in een bekersglas van 250 ml (zie tabel 3). Verdun zo nodig met water tot 50 ml.

Voeg toe 10 ml EDTA-oplossing (4.5) om eventuele storingen te voorkomen, enkele druppels fenolftaleïne-oplossing (4.4) en onder omzwenken druppelsgewijs natriumhydroxide-oplossing (4.3) tot roodkleuring en ten slotte enkele druppels natriumhydroxide-oplossing in overmaat.

In het algemeen is 1 ml natriumhydroxide-oplossing voldoende voor de neutralisatie en de overmaat.

Laat gedurende 15 minuten zacht koken om het grootste gedeelte van de ammoniak te verwijderen (zie 7.6 onder b)) van de noot betreffende de uitvoering). Voeg zo nodig water toe tot een volume van 60 ml.

Breng de oplossing aan de kook, neem het bekersglas van de vlam en voeg toe 10 ml formaldehyde-oplossing (4.1). Voeg enige druppels fenolftaleïne-oplossing toe en indien nodig nog enkele druppels natriumhydroxide-oplossing tot duidelijk rood. Plaats het bekersglas, bedekt met een horlogeglas, gedurende 15 minuten op een kokend waterbad.

7.3. Wegen van de kroes

Droog de filterkroes (zie hoofdstuk apparatuur) tot constante massa (\pm 15 minuten) in de stoof, ingesteld op 120 °C. Laat de kroes afkoelen in een exsiccator en weeg.

7.4. Precipitatie

Neem het bekersglas van het waterbad en voeg toe onder omzwenken druppelsgewijs 10 ml NaTFB-oplossing (4.6). (Deze toevoeging duurt ca. 2 minuten).

Laat vóór het filtreren ten minste 10 minuten staan.

7.5. Filtreren en uitwassen

Filtreer onder drukvermindering door de gewogen kroes, spoel het bekersglas schoon met het waswater (4.7), was het neerslag driemaal met het waswater (in totaal ongeveer 60 ml) en tweemaal met 5 à 10 ml water. Zuig het neerslag volledig droog.

7.6. Drogen en wegen

Veeg de buitenkant van de filterkroes af met filtreerpapier. Plaats de kroes met inhoud gedurende 1½ uur in de droogstoof bij een werkelijke temperatuur van 120 °C. Laat afkoelen in een exsiccator tot kamertemperatuur en weeg snel.

Noot betreffende de uitvoering

a) Indien het filtraat donker gekleurd is, pipetteer dan een aliquoot deel dat maximaal 100 mg K₂O bevat in een maatkolf van 100 ml; voeg toe broomwater en breng aan de kook om de overmaat broom te verwijderen.

Koel af, vul aan, filtreer en bepaal het kaliumgehalte in een aliquoot deel van het filtraat.

b) Indien men zeker weet dat er geen of weinig ammoniumstikstof aanwezig is, kan het koken gedurende 15 minuten achterwege blijven.

7.7. Te gebruiken aliquote hoeveelheden en factoren

Tabel 3

Voor methode 4

% K ₂ O in de meststof	% K in de meststof	Hoeveelheid analysemateriaal (g)	Te pipetteren hoeveelheid extractievloeistof voor de verdunning (ml)	Verdunnen tot (ml)	Te pipetteren aliquoot deel voor de precipitatie (ml)	Omrekeningsfactor (F) % K ₂ O g TFBK	Omrekeningsfactor (F') % K g TFBK
5-10	4,2-8,3	10	—	—	50	26,280	21,812
10-20	8,3-16,6	10	—	—	25	52,560	43,624
20-50	16,6-41,5	10	hetzij —	—	10	131,400	109,060
			hetzij 50	250	50	131,400	109,060
meer dan 50	meer dan 41,5	5	hetzij —	—	10	262,800	218,120
			hetzij 50	250	50	262,800	218,120

7.8. Blancobepaling

Voer bij elke serie bepalingen een blancoproef uit met alleen de reagentia, in dezelfde hoeveelheden als bij de analyse en neem deze in aanmerking bij het berekenen van het eindresultaat.

7.9. Controlebepaling

Voer als controle van de analysetechniek een bepaling uit in een aliquoot deel van een kaliumchloride-oplossing, dat ten hoogste 0,040 g K₂O bevat.

8. UITDRUKKING VAN DE RESULTATEN

Bij gebruik van de in de tabel aangegeven hoeveelheden analysemateriaal en verdunningen zijn de volgende formules van toepassing:

$$\text{Percentage K in de meststof} = (A - a) \cdot F'$$

$$\text{Percentage K}_2\text{O in de meststof} = (A - a) \cdot F$$

waarin:

A = massa in g van het KTFB,

a = massa in g van het KTFB bij de blancobepaling,

F en F' = factoren uit de laatste kolommen van de tabel 3.

Bij gebruik van andere dan in de tabel aangegeven hoeveelheden analysematerilaal en verdunningen zijn de volgende formules van toepassing:

$$\text{Percentage K in de meststof} = \frac{(A - a) \cdot f' \cdot D \cdot 100}{M}$$

$$\text{Percentage K}_2\text{O in de meststof} = \frac{(A - a) \cdot f \cdot D \cdot 100}{M}$$

waarin:

f = omrekeningsfactor van KTFB naar K₂O = 0,1314,

f' = omrekeningsfactor van KTFB naar K = 0,109,

D = verdunningsfactor,

M = massa van het afgewogen analysemateriaal in g.

*Methode 5***MAGNESIUM***Methode 5.1***BEPALING VAN MAGNESIUM, OPLOSBAAR IN WATER**

1. DOEL

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de bepaling van magnesium, oplosbaar in water, bij het onderzoek van meststoffen.

2. TOEPASSINGSGBIED

Deze methode is uitsluitend van toepassing op enkelvoudige meststoffen, waarbij in bijlage I A van de Richtlijn 76/116/EEG een aanduiding voorkomt van magnesium oplosbaar in water, uitgedrukt als magnesiumoxide.

3. **BEGINSEL**
- Magnesium wordt in oplossing gebracht door het analysemateriaal te koken met water.
- Eerst wordt de som van Ca en Mg getitreerd met EDTA in aanwezigheid van eriochroomzwart-T. Vervolgens wordt Ca getitreerd met EDTA in aanwezigheid van calceïne of calconcarbonzuur. Uit het verschil van deze twee titraties wordt magnesium berekend.
4. **REAGENTIA**
- Gedestilleerd of gedeïoniseerd water.
- 4.1. **Magnesiumstandaardoplossing 0,05 M**
- Weeg af 2,016 g magnesiumoxide p.a., welke tevoren gedurende 2 uur bij 600 °C gegloeid is. Breng met 100 ml water in een bekeerglas. Voeg onder roeren toe 120 ml zoutzuur ca. 1 N. Breng, nadat alles opgelost is, kwantitatief over in een maatkolf van 1 liter, vul aan tot de maatstreep en meng.
- Controleer de sterkte van de oplossing nauwkeurig door precipitatie met fosfaatoplossing, 1 ml van deze oplossing moet bevatten 1,216 mg magnesium (= 2,016 mg MgO).
- 4.2. **EDTA-oplossing 0,05 M**
- Weeg af 18,61 g van het dinatriumzout van ethyleendiamminetetra-azijnzuur-dihydraat ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$), breng in een bekeerglas van 1 liter en los op in 600 tot 800 ml water.
- Breng kwantitatief over in een maatkolf van 1 liter, vul aan tot de maatstreep en meng.
- Controleer deze oplossing met magnesiumstandaardoplossing 0,05 M (4.1). Neem daartoe 20 ml van de laatste oplossing en titreer volgens 7.4.1.
- 1 ml van de EDTA-oplossing moet overeenkomen met 1,216 mg Mg of 2,016 mgO en met 2,004 mg Ca of 2,804 mg CaO (zie 9.1 en 9.6).
- 4.3. **Calciumstandaardoplossing 0,05 M**
- Weeg af 5,004 g gedroogde calciumcarbonaat p.a. Breng met 100 ml water over in een bekeerglas. Voeg langzaam onder roeren toe 120 ml zoutzuur ca. 1 N. Breng aan de kook om kooldioxide uit te drijven, koel af, breng kwantitatief over in een maatkolf van 1 l, vul aan met water tot de maatstreep en meng. Controleer de molariteit van deze oplossing met oplossing 4.2, volgens de werkwijze onder 7.4.2.
- 1 ml van deze oplossing moet bevatten 2,004 mg Ca (= 2,804 mg CaO) en overeenkomen met 1 ml EDTA-oplossing 0,05 M.
- 4.4. **Calceïne-indicator**
- Meng zorgvuldig in een mortier 1 g calceïne met 100 g natriumchloride. Gebruik 10 mg van dit mengsel. De indicator slaat om van groen naar oranje. Men dient te titreren totdat er een oranje kleur ontstaat zonder groene schijn.
- 4.5. **Calconcarbonzuurindicator**
- Los op 400 mg calconcarbonzuur in 100 ml methanol. Gebruik 3 druppels van deze oplossing. De indicator slaat om van rood naar blauw. Men dient te titreren totdat er een blauwe kleur ontstaat zonder rode schijn.
- 4.6. **Eriochroomzwart-T-indicator**
- Los op 30 mg eriochroomzwart-T in een mengsel van 25 ml propanol-1 en 15 ml triethanolamine. Gebruik 3 druppels van deze oplossing. Deze indicator slaat om van rood naar blauw. Men dient te titreren totdat er een blauwe kleur ontstaat zonder rode schijn. De omslag is alleen waar te nemen als er magnesium aanwezig

is. Voeg daarom zo nodig 0,1 ml standaardoplossing 4.1 toe. Bij gelijktijdige aanwezigheid van calcium en magnesium, wordt eerst het calcium door EDTA gecomplexeerd en vervolgens het magnesium. In dit geval worden deze twee elementen te zamen getitreerd.

4.7. Kaliumcyanide-oplossing p.a. 20 g/l.

4.8. Alkalische kaliumcyanide-oplossing

Los 280 g KOH en 66 g KCN op in water, vul aan tot 1 liter en meng.

4.9. Bufferoplossing pH 10

Los op 33 g ammoniumchloride in 200 ml water, voeg toe 250 ml ammonia $d = 0,91$ g/ml, verdun met water tot 500 ml en meng. Controleer regelmatig de pH van deze oplossing.

5. APPARATUUR

5.1. Magnetische of mechanische roerder.

5.2. pH-meter.

5.3. Maatkolven 500 ml.

5.4. Bekerglazen van 300 ml.

6. MONSTERVOORBEREIDING

Zie methode 1.

7. UITVOERING

7.1. Analyse materiaal

Weeg af 5 g van het voorbereide monster, tot op 0,001 g nauwkeurig, breng deze in een maatkolf van 500 ml.

7.2. Oplossing

Voeg toe ca. 300 ml water. Kook gedurende een half uur. Koel af, vul aan tot de maatstreep, meng en filtreer.

7.3. Controleproef

Voer een bepaling uit met aliquote hoeveelheden van de oplossingen (4.1) en (4.3) zodanig dat men dezelfde verhouding Ca/Mg heeft als bij het monster.

Neem daartoe (a) ml standaardoplossing (4.3) en (b — a) ml standaardoplossing (4.1).

(a) en (b) zijn het aantal milliliters EDTA-oplossing gebruikt bij de twee titraties bij de analyse van de monsteroplossing. Deze manier van werken is alleen dan juist als de oplossingen van EDTA, calcium en magnesium exact equivalent zijn. Is dit niet het geval dan moeten in die zin correcties worden aangebracht.

7.4. Bepaling

7.4.1. *Titratie met eriochroomzwart-T als indicator*

Pipetteer een aliquoot gedeelte van de te onderzoeken oplossing (7.5) in een bekersglas van 300 ml. Verdun met water tot ongeveer 100 ml. Voeg toe 5 ml bufferoplossing (4.9). De pH, gemeten met de pH-meter, moet zijn $10,5 \pm 0,1$. Voeg toe 2 ml kaliumcyanide-oplossing (4.7) en 3 druppels eriochroomzwart-T-indicator (4.6). Roer matig en titreer met EDTA-oplossing (4.2) (zie 9.2, 9.3 en 9.4). Verbruik „b” ml EDTA-oplossing 0,05 M.

7.4.2. *Titratie met calceïne of calconcarbonzuur als indicator*

Pipetteer een aliquoot gedeelte van de te onderzoeken oplossing, gelijk aan dat onder 7.3.1 in een bekersglas. Verdun met water tot ongeveer 100 ml. Voeg toe 10 ml KOH/KCN-oplossing (4.8) en de indicator (4.4 of 4.5). Roer matig en titreer met EDTA-oplossing 0,05 M. (zie de paragrafen betreffende de indicatoren en ook 9.2, 9.3 en 9.4). Verbruik „a” ml EDTA-oplossing 0,05 M.

7.5. Te gebruiken aliquote hoeveelheden bij de bepaling

Aard van de meststof	Te gebruiken aliquote hoeveelheid bij iedere titratie (ml)	Hoeveelheid monster in de aliquote hoeveelheid (g)
Kalkmagnesiumsalpeter	20	0,200
Stikstofmagnesia	50	0,500
Ruw kalizout	25	0,250
Kaliumchloride met magnesium	25	0,250
Patentkali	25	0,250

Noten:

- Voor al deze meststoffen wordt 5 g in bewerking genomen en is het totale volume van de monsteroplossing 500 ml.
- Bij de titratie met eriochroomzwart-T mag men niet veel meer dan 25 ml EDTA-oplossing gebruiken; zo dit het geval is, dan moet men de aliquote hoeveelheid verkleinen.

Van de andere kant kan men de aliquote hoeveelheid eventueel vergroten.

8. UITDRUKKEN VAN DE RESULTATEN

$$\text{Percentage MgO in het monster} = \frac{(b - a) \cdot T}{M}$$

$$\text{Percentage Mg in het monster} = \frac{(b - a) \cdot T'}{M}$$

waarin:

T en T' = sterkte van de EDTA-oplossing.

Als de oplossing precies 0,05 M is, komt T overeen met 0,2016 g MgO en T' met 0,1216 g Mg.

M is het gewicht van het monster, uitgedrukt in gram, aanwezig in de gebruikte aliquote hoeveelheid (7.5).

9. OPMERKINGEN
- 9.1. De stoichiometrische verhouding EDTA-metaal in de complexometrische analyses is steeds 1 : 1, onafhankelijk de waardigheid van het metaal en de vierwaardigheid van EDTA. De titratievloeistof EDTA en de standaardoplossingen zijn dus molair en niet normaal.
- 9.2. De complexometrische indicatoren zijn dikwijls gevoelig voor de inwerking van de lucht. De kleur van de oplossing kan gedurende de titratie verbleken. Men moet dan een of twee druppels indicator toevoegen. Dit is vaak het geval bij eriochroomzwart en ook bij calconcarbonzuur.
- 9.3. De metaal-indicator-complexen zijn soms relatief stabiel en de omslag kan slepend zijn.
- De laatste druppels EDTA-oplossing moeten dus langzaam toegevoegd worden. Men dient er voor te waken dat men niet te ver titreert; controleer dit door na het bereiken van het eindpunt één druppel magnesium- (4.1) of calcium- (4.3) oplossing 0,05 M toe te voegen.
- Dit is speciaal het geval bij het magnesium-eriochroom-complex.
- 9.4. Men dient de omslag van de indicator waar te nemen horizontaal dwars door de oplossing en niet van boven naar beneden. Plaats het bekeerglas op een witte ondergrond in een gunstige positie t.o.v. het licht.
- De omslag kan eveneens gemakkelijk waargenomen worden door het bekeerglas op een matte glasplaat te plaatsen, die van onderen matig verlicht wordt (lamp van 25 watt).
- 9.5. De uitvoering van deze analyse vraagt een zekere vaardigheid van de analist. Deze kan men onder andere verkrijgen bij het waarnemen van de omslagen met de standaardoplossingen (4.1 en 4.3).
- Het verdient aanbeveling steeds dezelfde analist van het laboratorium de bepalingen te laten uitvoeren.
- 9.6. Het gebruik van een EDTA-oplossing met gegarandeerde titer (b.v. titrisol, Normex) kan de controle van de equivalentie van de standaardoplossingen (4.1, 4.2 en 4.3) vereenvoudigen.

Methode 6

CHLOOR

Methode 6.1

BEPALING VAN CHLOOR VAN CHLORIDEN BIJ AFWEZIGHEID VAN ORGANISCHE STOF

1. DOEL
- Dit voorschrift beschrijft de methode voor de bepaling van chloor van chloriden bij afwezigheid van organische stof bij het onderzoek van meststoffen.
2. TOEPASSINGSGEBIED
- Deze methode is van toepassing op alle meststoffen, die geen organische stof bevatten.

3. BEGINSEL

De in water opgeloste chloriden worden in zuur milieu met een overmaat gestelde zilvernitraatoplossing neergeslagen. De overmaat wordt getitreerd met ammoniumthiocyanaatoplossing bij aanwezigheid van ammoniumijzer(III)sulfaat (methode volgens Volhard).

4. REAGENTIA

Gedestilleerd of geheel gedefoniseerd water, vrij van chloriden.

4.1. Nitrobenzeen p.a. of diethylether.

4.2. Salpeterzuur 10 N.

4.3. Indicatoroplossing

Los op 40 g ammoniumijzer(III)sulfaat, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, in water en vul aan tot 1 liter.

4.4. Zilvernitraatoplossing 0,1 N, gesteld.

4.5. Ammoniumthiocyanaatoplossing 0,1 N, gesteld.

Bereiding

Omdat dit zout hygroscopisch is en niet zonder gevaar voor ontleding kan worden gedroogd, is het aan te bevelen om ca. 9 g af te wegen, in water op te lossen en tot 1 liter aan te vullen.

Breng dan de titer op 0,1 N na stellen met zilvernitraat-oplossing 0,1 N.

5. APPARATUUR

5.1. Roteerapparaat: 30 à 40 omwentelingen per minuut.

5.2. Twee geijkte meetbureten.

5.3. Maatkolf van 500 ml.

5.4. Conische Kolf van 250 ml.

6. MONSTERVEROORBEREIDING

Zie methode 1.

7. UITVOERING**7.1. Analyse materiaal en bereiding van de oplossing**

Breng 5 g van het analyse materiaal, op 0,001 g nauwkeurig gewogen, in een maatkolf van 500 ml en voeg toe 450 ml water. Laat gedurende 1/2 uur roteren in het roteerapparaat, vul dan aan met water tot de streep, meng en filtreer in een beker-glas.

7.2. Bepaling

Pipetteer een deel van het filtraat af, dat niet meer dan 150 mg chloor bevat, b.v. 25 ml (0,25 g), 50 ml (0,5 g) of 100 ml (1 g). Indien minder dan 50 ml is afgepipeteerd, dan wordt met gedestilleerd water het volume op 50 ml gebracht.

Voeg toe 5 ml salpeterzuur 10 N (4.2), 20 ml indicatoroplossing (4.3) en twee druppels ammoniumthiocyanaatoplossing (4.5) (het laatstgenoemde reagens uit een daartoe tot op het nulpunt ingesteld buret).

Voeg vervolgens uit een buret zilvernitraatoplossing 0,1 N (4.4) toe, totdat een overmaat van 2 à 5 ml aanwezig is. Voeg dan toe 5 ml nitrobenzeen of 5 ml diethylether (4.1) en schud krachtig om, ten einde het neerslag te doen samenballen. Titreer de overmaat zilvernitraat met ammoniumthiocyanaatoplossing 0,1 N (4.5), totdat een roodbruine kleur ontstaat, die bij voorzichtig omschudden niet verdwijnt.

N o o t

Nitrobenzeen of diethylether (maar vooral nitrobenzeen) beschermt het zilverchloride tegen een reactie met thiocynaationen. Op deze wijze verkrijgt men een scherp omslagpunt.

7.3. Blancobepaling

Verricht onder dezelfde omstandigheden een blancobepaling en neem ze in aanmerking bij het berekenen van het eindresultaat.

7.4. Controlebepaling

Controleer de analysetechniek met behulp van een deel van een versbereide oplossing van kaliumchloride p.a., waarin een bekende hoeveelheid van ca. 100 mg Cl aanwezig is.

8. UITDRUKKING VAN HET RESULTAAT

Druk het resultaat van de analyse uit in procenten chloor van chloriden, aanwezig in het monster, zoals dit voor onderzoek is ontvangen.

Berekening: bereken het percentage chloor (Cl) als volgt:

$$\text{Percentage chloor} = 0,003546 \cdot \frac{(V_z - V_{cz}) - (V_a - V_{ca})}{M} \cdot 100$$

waarin:

V_z = het aantal milliliters toegevoegd zilvernitraat 0,1 N,

V_{cz} = het aantal milliliters zilvernitraat 0,1 N, gebruikt bij de blancobepaling,

V_a = het aantal milliliters ammoniumthiocyanaat 0,1 N,

V_{ca} = het aantal milliliters ammoniumthiocyanaat 0,1 N, gebruikt bij de blanco-bepaling,

M = de hoeveelheid analysemateriaal in g in het afgepipetteerde deel (7.2).

Methode 7

FIJNHEID

Methode 7.1

BEPALING VAN DE FIJNHEID VOLGENS DE DROGE METHODE

1. DOEL

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de bepaling van de fijnheid van meststoffen volgens een droge methode.

2. TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode is uitsluitend van toepassing op EEG meststoffen, waarvoor eisen zijn opgesteld met betrekking tot de doorval door een zeef met maaswijdte 0,630 mm en een zeef met maaswijdte 0,160 mm.

3. BEGINSSEL

Met behulp van een zeeftoestel wordt de hoeveelheid materiaal bepaald groter dan 0,630 mm en de hoeveelheid materiaal tussen 0,160 mm en 0,630 mm. De percentages van de fijnheid worden berekend.

4. APPARATUUR

4.1. Zeefmachine

4.2. Zeef met maaswijdte van resp. 0,160 mm en 0,630 mm van een gestandaardiseerd type (doorsnede 20 cm, hoogte 5 cm) en bijbehorende bodem.

5. UITVOERING

Weeg af 50 g van het analysemateriaal, op 0,050 g nauwkeurig. Plaats de beide zeven op de zeefbodem, de zeef met de grootste maaswijdte boven. Breng het afgewogen analysemateriaal op de bovenste zeef. Zeef gedurende 10 minuten en verwijder daarna de op de zeefbodem verzamelde fractie.

Zeef opnieuw gedurende 1 minuut en controleer of de op de zeefbodem verzamelde hoeveelheid minder bedraagt dan 0,250 g. Indien dit niet het geval is, herhaal dan de bewerking (telkens gedurende 1 minuut).

Weeg ten slotte hetgeen op elk van de zeven is achtergebleven.

6. UITDRUKKING VAN HET RESULTAAT

$$\% \text{ fijnheid door een zeef } 0,630 \text{ mm} = (50 - M_1) \cdot 2$$

$$\% \text{ fijnheid door een zeef } 0,160 \text{ mm} = (50 - [M_1 + M_2]) \cdot 2$$

waarin:

50 = massa waarvan men is uitgegaan, in g,

M_1 = massa van het residu op zeef 0,630 mm in g,

M_2 = massa van het residu op zeef 0,160 mm in g (het residu op zeef 0,630 mm is dan reeds verwijderd).

Rond de berekende resultaten naar boven af op hele procenten.

Methode 7.2

BEPALING VAN DE FIJNHEID VAN ZACHTE NATUURFOSFATEN

1. DOEL

Dit voorschrift beschrijft de methode voor de bepaling van de fijnheid van zachte natuurfosfaten bij het onderzoek van meststoffen.

2. TOEPASSINGSGBIED

Deze methode is uitsluitend van toepassing op zachte natuurfosfaten.

3. BEGINSEL

Gegeven het feit, dat het produkt waarin de fijnheid bepaald moet worden buitengewoon fijn is, is het moeilijk het zeven droog uit te voeren, aangezien de fijnere deeltjes de neiging hebben samen te klonteren. Om deze reden wordt — conventioneel — het zeven nat uitgevoerd.

4. REAGENTIA

Natriumhexametafosfaatoplossing, 10 g/l.

5. APPARATUUR

5.1. Zeef met maaswijdte van resp. 63 μm en 125 μm van het type uit de reeksen AFNOR, BS, DIN, NEN, UNI (doorsnede 20 cm, hoogte 5 cm) met bodem.

5.2. Glazen trechter, 20 cm doorsnede, met statief.

5.3. Bekerglazen van 250 ml.

5.4. Droogstoof.

6. ANALYSETECHNIEK

6.1. Analyse materiaal

Weeg af 50 g van het analyse materiaal, op 0,050 g nauwkeurig. Was beide zijden van de zeven met water en plaats de zeef met maaswijdte 125 μm op de zeef met maaswijdte 63 μm .

6.2. Uitvoering

Breng het afgewogen analyse materiaal op de bovenste zeef. Zeef onder een zwakke straal koud water (men kan gewoon leidingwater gebruiken), totdat het doorstromende water nagenoeg helder is. Zorg ervoor, dat de waterstroom zodanig geregeld wordt, dat de onderste zeef niet met water vol loopt.

Wanneer het residu op de bovenste zeef nagenoeg constant lijkt, wordt deze zeef er af gehaald en zolang op de zeefbodem geplaatst.

Zet het nat zeven van de onderste zeef nog enkele minuten voort, totdat het doorlopende water nagenoeg helder is.

Plaats de zeef 125 μm weer op de zeef 63 μm . Breng het residu dat mogelijk in de zeefbodem aanwezig is, op de bovenste zeef en zeef opnieuw onder een zwakke straal water, totdat het doorlopende water weer nagenoeg helder is.

Breng m.b.v. de trechter elk van de zeefresten in een afzonderlijk bekeerglas. Breng de zeefresten in suspensie door de bekeerglazen te vullen met water. Verwijder na ca. 1 minuut het bovenstaande water zo veel mogelijk.

Plaats de bekeerglazen gedurende 2 uur in de droogstoof bij 105 °C.

Laat afkoelen, borstel de residu's eruit en weeg ze.

7. UITDRUKKING VAN DE RESULTATEN

$$\% \text{ fijnheid door een zeef } 125 \mu\text{m} = (50 - M_1) \cdot 2$$

$$\% \text{ fijnheid door een zeef } 63 \mu\text{m} = [50 - (M_1 + M_2)] \cdot 2$$

waarin:

50 = massa waarvan men is uitgegaan, in g,

M_1 = massa van het residu op zeef 125 μm , in g,

M_2 = massa van het residu op zeef 63 μm , in g.

Rond de berekende resultaten naar boven af op hele procenten.

8. OPMERKING

Als blijkt dat na het nat zeven op een van de zeven nog klonters aanwezig zijn, dan dient de analyse opnieuw uitgevoerd te worden op de volgende wijze.

Breng langzaam en onder omzwenken 50 g van het monster in een kolf van ca. 1 liter, waarin 500 ml natriumhexametafosfaatoplossing (4) aanwezig is. Sluit de kolf en schud krachtig met de hand, om de klonters uiteen te doen laten vallen. Breng de gehele suspensie kwantitatief op de bovenste zeef en handel verder als beschreven onder 6.2.
