

Project 2021010

Onderzoek monsters meststoffen in opdracht van AID

projectleider: A. van Polanen

Rapport 89.25

Februari 1989

Inventarisatie en heronderzoek van
monsters NPK meststoffen in verband
met afwijkingen ten opzichte van de
gestelde norm.

A. van Polanen en J.J.M. Driessen

Afdeling: Algemene Chemie

Medewerkers: H. Bannink, G.M. Booiman-Hagens en M.F. Bovens- van de
Burgt.

Goedgekeurd door: dr J. de Jong

Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT)

Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen

Postbus 230, 6700 AE Wageningen

Telefoon 08370-19110

Telex 75180 RIKIL

Telefax 08370-17717

Copyright 1989, Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouw-
produkten.

Overname van de inhoud is toegestaan, mits met duidelijke bronvermel-
ding.

VERZENDLIJST

directeur
sectorhoofden
produktcoördinator dierlijke produkten
dr J. de Jong
A. v. Polanen
J.J.M. Driessen
F.H.J. Krewinkel
H. Bannink
G. Booiman-Hagens
M.F. Bovens- van de Burgt
programmabeheer en informatieverzorging
bibliotheek
circulatiemap

INHOUD	<u>blz</u>
SAMENVATTING	3
1 INLEIDING	5
2 WERKWIJZE	5
2.1 Gevolgde methoden van onderzoek.	5
2.2 Spelingen volgens de Meststoffenbeschikking 1977	
2.3 Inventarisatie van P_2O_5 analyses van de in 1987 en 1988 onderzochte NPK-monsters van dezelfde fabrikant	6
2.4 Afwijkend monster in vergelijking tot monsters welke gelijktijdig zijn onderzocht	7
2.5 Toetsing van gevonden P_2O_5 -gehalten	8
2.5.1 Controle-analyses	8
2.5.2 Monsters uit 1987 en 1988 opnieuw onderzocht	8
2.5.3 Vaststelling totaal aanwezig P_2O_5	8
3 HERHAALBAARHEID EN REPRODUCEERBAARHEID	9
4 AFWIJINGEN TEN OPZICHTE VAN DE GESTELDE NORM	9
5 CONCLUSIE	10
BIJLAGEN	
A EXTRACTIE VAN FOSFOR, OPLOSBAAR IN MINERAALZUUR	
B EXTRACTIE VAN FOSFOR, OPLOSBAAR IN NEUTRAAL AMMONIUMCITRAAT	
C EXTRACTIE VAN FOSFOR, OPLOSBAAR IN WATER	
D BEPALING VAN FOSFOR IN EXTRACTEN	
E P_2O_5 NAC-GEHALTEN IN NPK-MESTSTOFFEN	
F P_2O_5 WO-GEHALTEN IN NPK-MESTSTOFFEN	

()

()

SAMENVATTING

In 1988 is op verzoek van de Algemene Inspectiedienst een monster NPK-meststof onderzocht aan de hand van voorgeschreven EEG-methoden. Daarbij bleken de gevonden gehalten aan P_2O_5 , oplosbaar in water en neutraal ammoniumcitraat en P_2O_5 , oplosbaar in water te laag te zijn. Onderzoek van het duplicaat monster heeft dezelfde resultaten opgeleverd. Uit dit onderzoek is gebleken dat het gehalte aan P_2O_5 , oplosbaar in water en neutraal ammoniumcitraat overeenkomt met het gehalte aan P_2O_5 , oplosbaar in mineraalzuur.

Bij controle van de methode door middel van onderzoek van:

- een standaard (KH_2PO_4)
- een controle monster NPK-meststof
- eerder onderzochte monsters

zijn de verwachte gehalten teruggevonden.

Uit deze resultaten kan afgeleid worden dat bij toepassing van de wettelijk voorgeschreven methoden het juiste gehalte wordt gevonden en dat de dupliceerbaarheid en de reproduceerbaarheid goed zijn.

Deze reproduceerbaarheid is qua getalswaarde kleiner dan de door de Meststoffenwet toegestane speling.

1 INLEIDING

In 1988 is op verzoek van de Algemene Inspectiedienst (AID) een monster NPK-meststof (analyse nr. 375/88) onderzocht op het gehalte aan stikstof, fosforzuuranhydride (P_2O_5) en kaliumoxide. De gevonden gehalten voor P_2O_5 , oplosbaar in water en neutraal ammoniumcitraat (P_2O_5 wo/nac) en voor P_2O_5 , oplosbaar in water (P_2O_5 wo) waren te laag. De AID heeft de betreffende leverancier/importeur van de afwijkingen op de hoogte gesteld. Contra-monsteronderzoek, uitgevoerd door een derde laboratorium heeft volgens de importeur geen afwijkingen aan het licht gebracht. Deze bevindingen hebben geleid tot een bespreking tussen de betreffende firma en het RIKILT. Dit gesprek heeft op 13 januari 1989 plaatsgevonden. Ten behoeve van dit gesprek zijn P_2O_5 -resultaten voor monsters van dezelfde herkomst geïnventariseerd en heeft het RIKILT nader onderzoek verricht.

2 WERKWIJZE

Ten behoeve van dit gesprek heeft het RIKILT de volgende zaken onderzocht welke puntsgewijs behandeld worden.

2.1 Gevolgde methoden van onderzoek

De gevolgde methoden van onderzoek staan vermeld in het Publicatieblad van de EEG nr L 213 dd 22-8-1977. Het betreft richtlijn 77/535/EEG van de Commissie van 22 juni 1977 betreffende de onderlinge aanpassing van de wetgeving van de Lid-staten inzake de bemonstering- en analysemethoden voor meststoffen.

De gevolgde methoden zijn:

- 3.1.1 Extractie van fosfor, oplosbaar in mineraalzuur (bijlage A)
- 3.1.4 Extractie van fosfor, oplosbaar in neutraal ammoniumcitraat (bijlage B).
- 3.1.6 Extractie van fosfor, oplosbaar in water (bijlage C).
- 3.2 Bepaling van fosfor in extracten (bijlage D).

2.2 Spelingen volgens de Meststoffenbeschikking 1977

Volgens de Meststoffenbeschikking 1977 is de toegelaten speling op een garantie van meer dan 4,0% P_2O_5 , oplosbaar in water en neutraal ammoniumcitraat in onder andere NPK-meststoffen 1,1 % absoluut. Voor het gegarandeerde gehalte aan P_2O_5 , oplosbaar in water is de toegelaten speling 1/10 van het totaal gegarandeerde gehalte.

2.3 Inventarisatie van P_2O_5 analyses van de in 1987 en 1988 onderzochte NPK-monsters van dezelfde fabrikant

RIKILT NR	P_2O_5 wo/nac		P_2O_5 wo	
	GARANTIE %	GEVONDEN %	GARANTIE %	GEVONDEN %
91/87	14	13.68-13.78	9	8.06- 8.06
92/87	10	10.13-10.14	9	10.13-10.14
93/87	17	16.97-16.97	15	14.92-15.03
94/87	10	10.17-10.20	9	8.60- 8.68
95/87	20	19.84-19.84	18	6.67- 6.67*
96/87	25	25.47-25.47	22.5	22.07-22.00
143/87	14	14.57-14.58	12.6	11.75-11.68
144/87	12	11.97-12.00	4	5.55- 5.50
341/87	14	13.01-12.96	12.6	12.10-11.89
342/87	10	10.27-10.24	9	9.54- 9.50
375/88	14	12.74-12.74*	12.6	11.11-11.15*
376/88	14	13.15-13.23	12.6	11.54-11.55
396/88	14	13.34-13.38	12.6	12.25-12.26

De verschillen tussen de garanties en de met een * aangeduide analyses zijn groter dan de toegestane spelingen.

2.4 Afwijkend monster in vergelijking tot monsters welke gelijktijdig zijn onderzocht

RIKILT NR	GARANTIE %	P ₂ O ₅ WO/NAC %	GARANTIE %	P ₂ O ₅ WO %
375/88	14	12.74-12.74	12.6	11.11-11.15
375/88 ¹	14	12.52-12.52	12.6	10.88-10.82
376/88 ²	14	13.15-13.23	12.6	11.54-11.55
396/88 ³	14	13.34-13.38	12.6	12.25-12.26

- ¹ duplicaat monster op een andere dag onderzocht.
² gelijk onderzocht met monster 375/88.
³ gelijk onderzocht met monster 375/88¹.

Conclusie:

Uit de onderdelen 2.3 en 2.4 volgt dat er monsters met gehalten aan P₂O₅ wo/nac tussen de 10% en 25% onderzocht werden en met gehalten aan P₂O₅ wo tussen de 5% en 22%.

De enige afwijkingen betreffen de monsters 95/87 en 375/88. Van monster 375/88 is het duplicaat monster onderzocht waarin ook te lage waarden werden geconstateerd. Simultaan met zowel het oorspronkelijke monster als met het duplicaat monster werden andere monsters geanalyseerd. De gevonden gehalten weken bij die monsters niet af van de eisen.

2.5 Toetsing van gevonden P_2O_5 -gehalten

2.5.1 Controle-analyses

Ter controle van een juiste uitvoering van de methode werd standaard-materiaal meegenomen.

Het betreft hier KH_2PO_4 (minimale zuiverheid 99.5%).

Bij een 100% zuiverheid bevat deze standaard 52.18% P_2O_5 .

Het bij de bepaling gevonden gehalte bedroeg 52.08%-52.11% P_2O_5 .

Tevens werd een controle monster NPK meegenomen. Het vastgestelde gehalte voor de wo bepaling bedraagt 10.2% (gem. n=10) en voor de wo/nac bepaling 12.1% (gem. n=10). Bij onderzoek werden de volgende gehalten gevonden: de wo bepaling 10.15%-10.16% en voor de wo/nac 12.10% - 12.09%.

2.5.2 Monsters uit 1987 en 1988 opnieuw onderzocht

RIKILT NR	P_2O_5 WO/NAC	P_2O_5 WO/NAC	P_2O_5 WO	P_2O_5 WO
	verleden	nu	verleden	nu
	%	%	%	%
91/87	13.68-13.78	13.57-13.56	8.06- 8.06	8.06- 8.07
143/87	14.57-14.58	14.56-14.51	11.75-11.68	11.64-11.70
342/87	10.27-10.24	10.25-10.29	9.54- 9.50	9.52- 9.48
375/88	12.74-12.74	12.66-12.64	11.11-11.15	10.99-10.86

2.5.3 Vaststelling totaal aanwezig P_2O_5

Van het monster 375/88 werd ook het totaal P_2O_5 gehalte bepaald, door middel van de extractie van fosfor, oplosbaar in mineraalzuur. De gevonden gehalten bedroegen 12.64%-12.64%.

Conclusie:

Uit de in dit hoofdstuk beschreven resultaten blijkt dat bij toepassing van de wettelijk voorgeschreven methoden het juiste gehalte wordt gevonden en dat zowel de dupliceerbaarheid als de reproduceerbaarheid goed zijn.

3 HERHAALBAARHEID EN REPRODUCEERBAARHEID

Met behulp van de in 1986 en 1987 onderzochte monsters NPK-meststoffen, is de herhaalbaarheid (r) bepaald van de P_2O_5 wo/nac bepaling (bijlage E); deze bedroeg 0.30.

Tevens is de herhaalbaarheid (r) van de P_2O_5 wo bepaling bepaald (bijlage F); deze bedroeg 0.23.

Als vuistregel kan gesteld worden dat bij klassieke methoden de reproduceerbaarheid (R) 2 á 3 keer de herhaalbaarheid is.

4 AFWIJINGEN TEN OPZICHTE VAN DE GESTELDE NORM

De acceptabel geachte afwijking van een gemiddeld gevonden gehalte ten opzichte van de gestelde norm hangt af van de herhaalbaarheid en de reproduceerbaarheid van de gebruikte methode (ISO 5725).

Deze afwijking kan met behulp van de onderstaande formule worden berekend:

$$\left| \bar{x} - N \right| = (1/\sqrt{2}) \cdot \sqrt{R^2 - r^2} \cdot ((n-1)/n)$$

\bar{x} = gemiddeld gevonden gehalte

N= gestelde norm

R= reproduceerbaarheid

r= herhaalbaarheid

n= aantal bepalingen

Voor wat betreft de bepaling van het P_2O_5 wo/nac gehalte ligt de afwijking ten opzichte van de gestelde norm tussen 0.40% en 0.62%, afhankelijk of voor de reproduceerbaarheid 2 of 3 keer de herhaalbaarheid is aangehouden.

Voor wat betreft de bepaling van P_2O_5 wo gehalte ligt de afwijking tussen 0.30% en 0.47%, afhankelijk of voor reproduceerbaarheid 2 of 3 keer de herhaalbaarheid is aangehouden.

Conclusie:

De speling op een garantie die het Meststoffenbesluit aanhoudt voor zowel P_2O_5 wo/nac als voor P_2O_5 wo is groter dan de op basis van experimentele resultaten berekende maximale afwijking ten opzichte van de gestelde norm.

5 CONCLUSIE

Uit dit onderzoek te trekken conclusies zijn:

Het RIKILT heeft de juiste methoden van onderzoek gebruikt, namelijk de door de EEG voorgeschreven methoden. In het duplicaat-monster werden ook te lage waarden vastgesteld voor het gehalte aan

P_2O_5 wo/nac en het gehalte aan P_2O_5 wo.

Tevens werd van het betreffende monster het totaal P_2O_5 gehalte bepaald dit is gelijk aan het gehalte P_2O_5 wo/nac. De gevonden gehalten van de gelijktijdig onderzochte monsters weken niet af van de eisen. Ter controle van een juiste uitvoering van de methode werd standaard materiaal meegenomen zoals het voorschrift voorschrijft.

Hierbij werden geen afwijkingen geconstateerd. Tevens werd een controle monster NPK meegenomen; bij zowel de wo/nac bepaling als de wo bepaling werden de voor dit monster vastgestelde gehalten teruggevonden. Bij heronderzoek van monsters uit 1987 en 1988 werden dezelfde gehalten gevonden. Uit de genoemde resultaten kan afgeleid worden dat bij toepassing van de wettelijk voorgeschreven methoden het juiste gehalte wordt gevonden en dat de dupliceerbaarheid en de reproduceerbaarheid goed zijn. De speling op een garantie die het Meststoffenbesluit aanhoudt is voor zowel P_2O_5 wo/nac als voor P_2O_5 wo groter dan de op basis van experimentele resultaten berekende maximale afwijking ten opzichte van de gestelde norm.

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. BEGINSSEL
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. Maatkolf van 500 ml.
6. MONSTERVEROORBEREIDING
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).

*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. TOEPASSINGSGEBIED

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 (pH = 7,0) onder vastgestelde omstandigheden.

4. REAGENTIA

Gedestilleerd of gedeïoniseerd water.

4.1. Neutrale ammoniumcitraatoplossing (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.

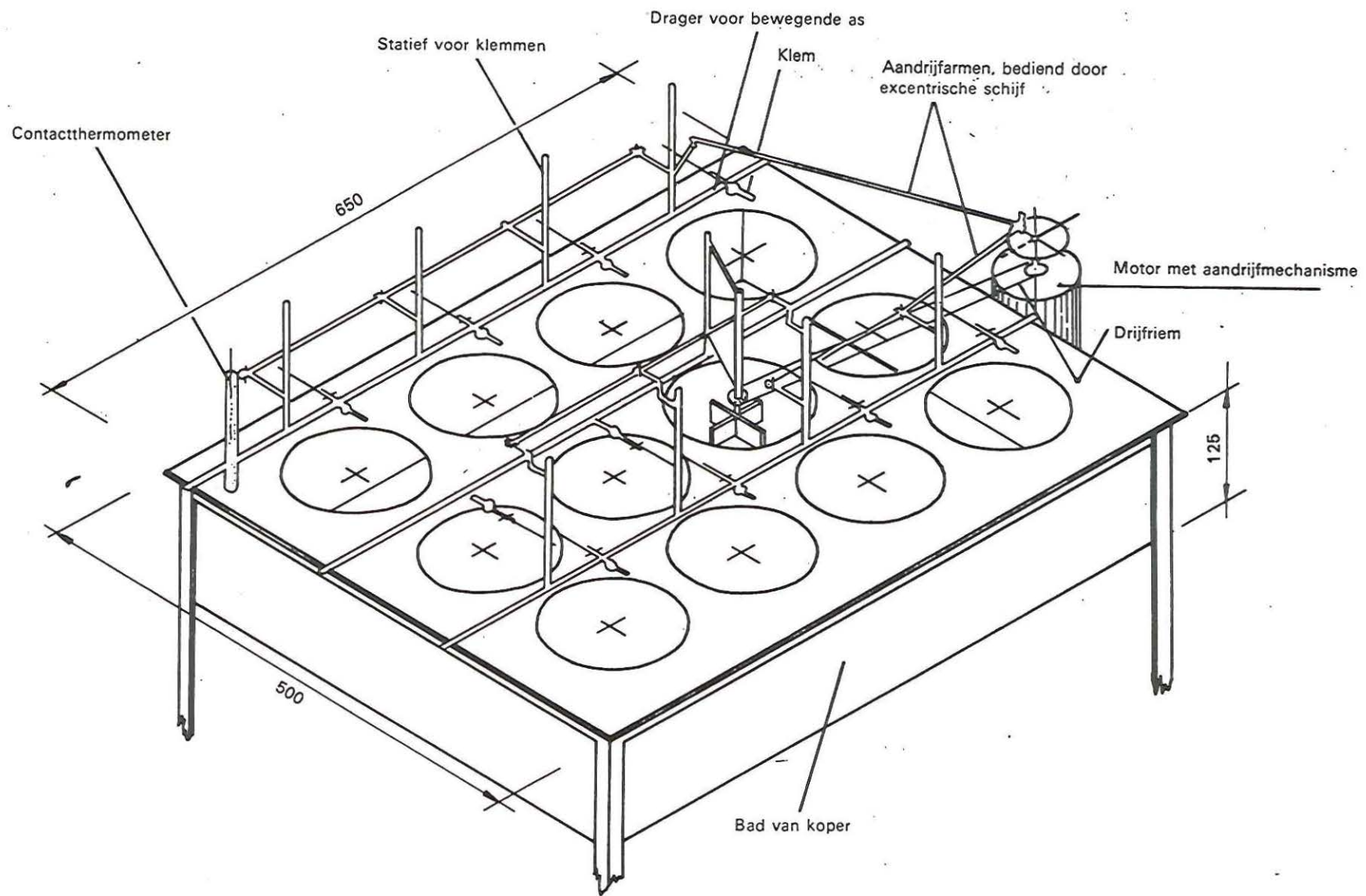
Koel onmiddellijk af onder stromend water tot kamertemperatuur en breng de inhoud van de kolf direct daarna kwantitatief over in een maatkolf van 500 ml met behulp van een straal water. Vul aan met water, meng zorgvuldig en filtreer door een droog vouwfilter met normale doorloopsnelheid, vrij van fosfaat 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

*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. **BEGINSEL**

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. **MONSTERVEROEBEREIDING**

Zie methode 1.
7. **UITVOERING**
 - 7.1. **Analysemateriaal**

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. TOEPASSINGSGBIED

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, poriënwijde 5-20 μm .
- 5.4. Afzuigfles voor filtratie onder verminderde druk.
- 5.5. Droogstoof, regelbaar op 250 °C (± 10 °C).
- 5.6. Glasfiltertrechter, poriënwijde 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.

RIKILT-NR	WAARN 1	WAARN 2	VERSCHIL	KWADRAAT
87-115	22.5400	22.4700	.0700	.0049
87-143	14.5700	14.5800	.0100	.0001
87-151	5.0400	5.0600	.0200	.0004
87-253	9.9900	9.9900	.0000	.0000
87-390	4.5000	4.4100	.0900	.0081
86-246	12.3500	12.5400	.1900	.0361
86-247	5.4400	5.6100	.1700	.0289
86-249	21.1200	21.3300	.2100	.0441
86-250	11.6100	11.5900	.0200	.0004
86-251	6.0600	5.9600	.1000	.0100
87-10	5.7000	5.5600	.1400	.0196
87-11	15.2500	15.1700	.0800	.0064
87-19	10.2700	10.2900	.0200	.0004
87-68	9.8600	9.7500	.1100	.0121
87-80	15.2100	15.2700	.0600	.0036
87-90	14.6600	15.0500	.3900	.1521
87-92	9.5900	9.6300	.0400	.0016
87-93	16.9700	16.9700	.0000	.0000
87-94	10.1700	10.2000	.0300	.0009
87-115	22.5400	22.4700	.0700	.0049
87-120	17.7000	17.7000	.0000	.0000
87-143	14.5700	14.5800	.0100	.0001
87-144	11.9700	12.0000	.0300	.0009
87-146	15.7700	15.8700	.1000	.0100
87-148	12.3800	12.4200	.0400	.0016
87-151	5.0400	5.0600	.0200	.0004
87-156	14.9200	14.9200	.0000	.0000
87-218	10.3000	10.1600	.1400	.0196
87-253	9.9900	9.9900	.0000	.0000
87-295	16.4900	16.4600	.0300	.0009
87-313	10.3600	10.3600	.0000	.0000
87-316	12.2800	12.2700	.0100	.0001
87-317	17.7500	17.5800	.1700	.0289
87-341	13.0100	12.9600	.0500	.0025
87-342	10.2700	10.2400	.0300	.0009
87-349	11.6200	11.6500	.0300	.0009
87-350	12.7100	12.6900	.0200	.0004
87-382	15.2000	15.7000	.5000	.2500
87-383	10.5800	10.6500	.0700	.0049
87-389	11.9400	11.8200	.1200	.0144
87-390	4.5000	4.4100	.0900	.0081
86-009	11.1400	10.6200	.5200	.2704
86-013	12.7600	12.7700	.0100	.0001
86-014	15.6500	15.6000	.0500	.0025
86-016	14.8100	14.7000	.1100	.0121
86-019	10.7200	10.6600	.0600	.0036
86-020	9.1100	9.1100	.0000	.0000
86-023	10.2900	10.3200	.0300	.0009
86-024	15.2400	15.3100	.0700	.0049
86-027	14.9800	14.9900	.0100	.0001
86-034	16.2100	16.1400	.0700	.0049
86-035	12.8700	12.7400	.1300	.0169
86-036	10.7400	10.7100	.0300	.0009
86-045	15.0400	15.0400	.0000	.0000
86-067	10.1700	9.9500	.2200	.0484
86-068	16.9400	17.0200	.0800	.0064
86-071	10.8500	10.8100	.0400	.0016

86-098	10.0000	10.1500	.1500	.0225
86-111	10.0900	10.0400	.0500	.0025
86-112	15.5800	15.5200	.0600	.0036
86-120	14.4500	14.3600	.0900	.0081
86-142	10.2400	10.2700	.0300	.0009
86-188	11.5000	11.7200	.2200	.0484
86-190	9.6000	9.6300	.0300	.0009
86-192	17.2600	16.7900	.4700	.2209
86-245	20.5800	21.2000	.6200	.3844
86-246	12.3500	12.5400	.1900	.0361
86-247	5.4400	5.6100	.1700	.0289
86-248	4.7000	4.8300	.1300	.0169
86-249	21.1200	21.3300	.2100	.0441
86-250	11.6100	11.5900	.0200	.0004
86-251	6.0600	5.9600	.1000	.0100
86-252	5.8400	5.5700	.2700	.0729
86-256	12.8900	12.9800	.0900	.0081
86-257	10.1600	10.0900	.0700	.0049
86-292	17.2400	17.1600	.0800	.0064
86-297	13.8400	13.8400	.0000	.0000
86-301	51.9800	51.6600	.3200	.1024
86-316	14.3300	14.3000	.0300	.0009
86-320	16.7900	16.8000	.0100	.0001
86-330	9.7200	9.5900	.1300	.0169
86-331	9.7600	9.7000	.0600	.0036
86-344	15.8800	16.0200	.1400	.0196
86-346	14.2300	14.1400	.0900	.0081
86-350	16.0300	16.0500	.0200	.0004
86-368	13.3900	13.3900	.0000	.0000
86-417	13.3200	13.6400	.3200	.1024
86-418	9.9400	9.8900	.0500	.0025
86-419	4.9200	4.8800	.0400	.0016
86-420	7.8900	7.8800	.0100	.0001
86-421	8.6300	8.5200	.1100	.0121
86-422	9.0800	9.0300	.0500	.0025
86-440	10.4400	10.1000	.3400	.1156
86-442	16.4800	16.4900	.0100	.0001
86-444	13.2000	13.2200	.0200	.0004
86-457	10.0700	10.0700	.0000	.0000
86-458	13.4800	13.4100	.0700	.0049
86-459	13.4700	13.4600	.0100	.0001
86-462	13.1400	13.2000	.0600	.0036
86-463	13.0700	13.1200	.0500	.0025
86-310	13.3400	13.2900	.0500	.0025

Sr: .1085
r: .3048

RIKILT-NR	WAARN 1	WAARN 2	VERSCHIL	KWA DRAAT
87-143	11.7500	11.6800	.0700	.0049
87-253	8.1700	8.1400	.0300	.0009
86-250	10.1100	10.1800	.0700	.0049
86-251	3.5700	3.6100	.0400	.0016
87-10	5.7000	5.5600	.1400	.0196
87-11	15.2500	15.1700	.0800	.0064
87-19	9.6500	9.5500	.1000	.0100
87-68	9.3000	9.3300	.0300	.0009
87-80	14.6500	14.6600	.0100	.0001
87-90	13.4400	13.6400	.2000	.0400
87-92	9.5900	9.6300	.0400	.0016
87-93	14.9200	15.0300	.1100	.0121
87-94	8.6000	8.6800	.0800	.0064
87-120	16.1700	16.2100	.0400	.0016
87-143	11.7500	11.6800	.0700	.0049
87-144	5.5500	5.5000	.0500	.0025
87-146	15.1300	14.6400	.4900	.2401
87-148	10.3400	10.3400	.0000	.0000
87-156	6.1100	6.0900	.0200	.0004
87-216	19.1100	19.5700	.4600	.2116
87-218	10.3100	10.1500	.1600	.0256
87-238	3.4800	3.4800	.0000	.0000
87-253	8.1700	8.1400	.0300	.0009
87-295	15.2100	15.1200	.0900	.0081
87-313	9.9700	9.9000	.0700	.0049
87-316	11.7400	11.7600	.0200	.0004
87-317	17.3200	17.3200	.0000	.0000
87-341	12.1000	11.8900	.2100	.0441
87-342	9.5400	9.5000	.0400	.0016
87-349	11.0500	10.9700	.0800	.0064
87-350	11.5800	11.6800	.1000	.0100
87-382	11.5600	11.5800	.0200	.0004
87-383	10.2000	10.1400	.0600	.0036
87-389	4.8100	4.8100	.0000	.0000
87-391	22.1400	22.2100	.0700	.0049
86-009	3.8300	3.8500	.0200	.0004
86-013	10.6800	10.6600	.0200	.0004
86-014	6.4100	6.3200	.0900	.0081
86-016	10.6600	10.5900	.0700	.0049
86-019	3.8900	3.8600	.0300	.0009
86-020	7.4100	7.3800	.0300	.0009
86-023	8.5200	8.4100	.1100	.0121
86-024	14.0200	13.9000	.1200	.0144
86-027	6.8200	6.7400	.0800	.0064
86-034	14.7200	14.7300	.0100	.0001
86-035	10.5600	10.2900	.2700	.0729
86-036	3.8700	3.9300	.0600	.0036
86-045	12.5600	12.5600	.0000	.0000
86-067	8.3200	8.3000	.0200	.0004
86-068	14.4700	14.4100	.0600	.0036
86-071	9.8800	9.6400	.2400	.0576
86-098	8.7900	8.7700	.0200	.0004
86-111	8.6000	8.6000	.0000	.0000
86-112	14.4100	14.3400	.0700	.0049
86-120	13.5900	13.6500	.0600	.0036
86-142	8.6500	8.8100	.1600	.0256
86-188	10.4800	10.5000	.0200	.0004

86-190	8.0900	8.1200	.0300	.0009
86-192	15.1600	15.1800	.0200	.0004
86-250	10.1100	10.1800	.0700	.0049
86-251	3.5700	3.6100	.0400	.0016
86-252	5.4900	5.5400	.0500	.0025
86-256	12.2800	12.4000	.1200	.0144
86-257	8.6700	8.6800	.0100	.0001
86-292	14.5600	14.6000	.0400	.0016
86-297	13.0500	13.1000	.0500	.0025
86-301	51.5600	51.8600	.3000	.0900
86-316	13.6500	13.6400	.0100	.0001
86-320	15.4100	15.3800	.0300	.0009
86-330	8.6200	8.6800	.0600	.0036
86-331	7.9400	7.8800	.0600	.0036
86-344	14.6000	14.4500	.1500	.0225
86-346	13.7100	13.5400	.1700	.0289
86-350	15.0600	14.9800	.0800	.0064
86-368	10.8500	10.9100	.0600	.0036
86-417	12.6600	12.6200	.0400	.0016
86-440	8.4500	8.4300	.0200	.0004
86-442	15.1100	15.2200	.1100	.0121
86-444	10.6300	10.5000	.1300	.0169
86-457	8.0800	8.1000	.0200	.0004
86-458	11.0000	11.0100	.0100	.0001
86-459	10.9000	10.9000	.0000	.0000
86-462	10.7200	10.7100	.0100	.0001
86-463	10.6500	10.6200	.0300	.0009
86-310	10.7900	10.7800	.0100	.0001

Sr: .0813

r: .2285