

PROEFSTATION VOOR TUINBOUW ONDER GLAS TE NAALDWIJK

Enige ervaringen met de fluoridebepaling in gewas met behulp van
ionchromatografie

V.M.J. Arkesteijn
C.W. van Elderen

Maart 1993

Intern verslag nr 8

2243734

7
2
A
40

INHOUDSOPGAVE	Pagina
Samenvatting	1
1. Inleiding	2
2. Onderzoek	2
2.1 Retentietijd en piekoppervlak van fluoride en acetaat	2
2.2 Het effect van standaardadditie	4
2.3 De AS-4A kolom/gevoeliger meetbereik	5
2.4 Ionexclusie	5
3. Andere destructiemethoden	6
3.1 Droge verassing	6
3.2 Droge verassing met calciumoxide	7
3.3 Smelt met natriumhydroxide	8
3.4 Droge verassing met calciumoxide (II)	8
3.5 Microgolfdestructie	9
3.6 Microgolfdestructie (II)	10
4. Boorzuur als eluent	10
4.1 Experiment met verdunde extracten	10
4.1.1 Monsterbereiding en meetmethode	11
4.1.2 Resultaten en conclusie	11
4.2 Experiment met onverdunde extracten	12
5. Onderzoek naar detectiegrens en lineairiteit van de chromatografiemethode	13
6. Enkele andere mogelijkheden	14
6.1 Open en gesloten destructie	14
6.2 Gevoeliger meetbereik	15
6.3 Ftaalzuur als eluent	15
6.4 Dionex	16
7. Conclusie	16
Literatuur	18
Bijlage 1 t/m 5	

SAMENVATTING

Getracht is een fluoridebepaling in gewas te ontwikkelen met behulp van de ionchromatograaf. Hiertoe is oriënterend onderzoek verricht naar de eigenschappen van fluoride en acetaat op twee specifieke anion-scheidingskolommen, de AS-9 en de AS-4A kolom. Hierbij is gebleken dat deze componenten met de algemeen toepasbare eluenten niet te scheiden waren. Daarom is gezocht naar een destructiemethode om acetaat en andere organische zuren te verwijderen. Diverse verassingen en microgolf-destructiemethoden zijn getest, doch geen hiervan bleek geschikt voor een fluoridebepaling in gewas. Dit was deels te wijten aan een te lage fluorideconcentratie in de meetoplossing en deels aan storing door de gebruikte destructiezuren.

Een andere mogelijkheid werd gezocht in het bepalen van fluoride in een waterextract met behulp van een boorzuurbuffer als eluent. De met deze bepaling gevonden fluoridegehalten bleken echter niet te dupliceren en kwamen niet overeen met de referentiewaarden. Oorzaak hiervan was waarschijnlijk een onbekende storende component met de zelfde retentietijd als fluoride.

Een onderzoek naar de detectiegrens van de ionchromatograaf leverde een fluorideconcentratie op van 0,1 ppm. Wanneer gebruik gemaakt wordt van standaardadditie kan een detectiegrens van 0,03 ppm worden gerealiseerd. Naar aanleiding hiervan zijn een open- en gesloten verassing met een hogere inzetverhouding getest, doch in geen van beide destructaten werd fluoride teruggevonden.

De fabrikant van de ionchromatograaf (Dionex) heeft volgens een door hen ontwikkelde methode tevergeefs geprobeerd fluoride aan te tonen in door ons geleverde waterextracten. Opgemerkt werd dat er altijd een destructie nodig is om fluoride vrij te maken uit het gewas.

Daar geen van de gedane pogingen succesvol was, is besloten het onderzoek naar een fluoridebepaling met behulp van de ionchromatograaf te staken.

1. INLEIDING

De mogelijkheden omtrent een fluoridebepaling in gewas zijn onderzocht omdat door diverse schadegevallen in de tuinbouw de vraag hiernaar steeds meer toenam.

Een aantal jaren geleden werd de fluoridebepaling uitgevoerd met behulp van een ionselectieve electrode. Dit systeem is echter niet meer aanwezig, zodat gezocht is naar een methode voor een fluoridebepaling met behulp van ionchromatografie. Dit is een techniek waarbij de verschillende componenten van het monster op een kolom gescheiden worden, waarna kwalificering en kwantificering plaatsvindt door middel van geleidbaarheidsdetectie. Deze methode wordt al gebruikt voor de bepaling van diverse andere anionen in gewas.

In dit verslag zijn de ervaringen beschreven die opgedaan zijn tijdens pogingen tot het ontwikkelen van een fluoridebepaling in gewas met behulp van de ionchromatograaf.

2. ONDERZOEK

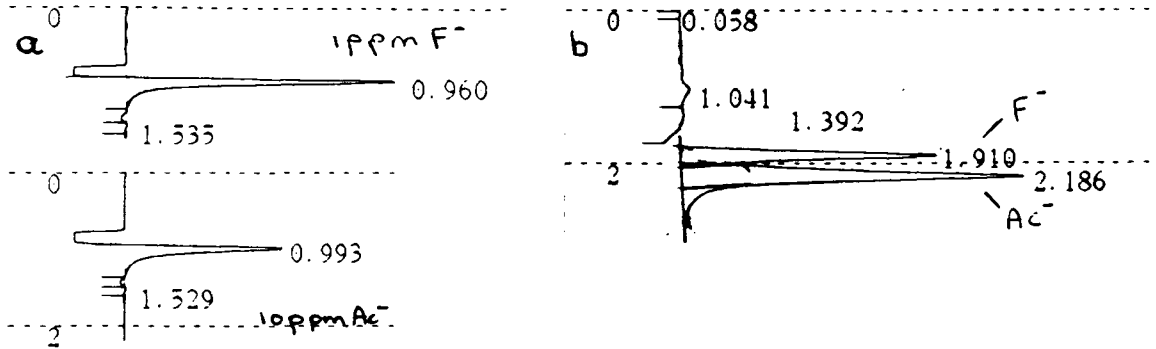
Om inzicht te verkrijgen in het gedrag van fluoride is op verschillende vlakken oriënterend onderzoek verricht. Allereerst is onderzocht hoe fluoride te scheiden zou zijn van storende componenten, met name acetaat. Vervolgens is het effect van standaardadditie onderzocht. Omdat fluoride veelal in zeer lage concentraties in gewas voorkomt, wordt met een standaardadditiemethode geprobeerd om ook deze lage concentraties te kwantificeren. Verder is het effect van een andere kolom, een gevoeliger meetbereik en de ionexclusietechniek bekeken. Het bij de experimenten gebruikte IC-systeem bestaat uit:

- Eluent degas module, Dionex EDM
- Gradiëntpomp Dionex met Ionpac AS-9 of AS-4A kolom
- Gesupprimeerde geleidbaarheidsdetector van de Dionex QIC analyzer
- Integrator Shimadzu C-R4AX chromatopac

2.1 Retentietijd en piekoppervlak van fluoride en acetaat

Onderzoek is verricht naar de retentietijden van fluoride en acetaat. De retentietijd van acetaat is bepaald omdat deze stof een van de organische zurrestionen is, die de meting van fluoride stoort; onder standaardcondities hebben fluoride en acetaat nagenoeg dezelfde retentietijd. Gezien de monstersamenstelling en de selectiviteit is gekozen voor de AS-9 kolom. Als eluent is een bicarbonaatbuffer gebruikt die 3,6 mM bicarbonaat en 3,2 mM carbonaat bevatte.

Getracht is om de pieken van fluoride en acetaat te scheiden door het eluent te verdunnen met water. Het resultaat hiervan is te zien in figuur 1 en in tabel 1.



Figuur 1: Metingen van fluoride en acetaat bij a: 50 % buffer/50 % water en b: 5 % buffer/95 % water.

Tabel 1: Retentietijd t van fluoride- en acetaatstandaarden van 1, respectievelijk 10 ppm. R is de resolutie.

	t_F (min)	t_{Ac} (min)	R
50 % buffer/50 % water:	0,96	0,99	--
5 % buffer/95 % water:	1,91	2,19	0,93

De resolutie is een maat voor de scheiding tussen twee pieken en wordt berekend door middel van formule 1.

$$R = \frac{t_{Ac} - t_F}{1/2 * (w_F + w_{Ac})} \quad (1)$$

Hierin is R de resolutie, t de retentietijd in minuten en w de breedte van de piekbasis in minuten.

De resolutie bij 5 % buffer/95 % water bedraagt

$$R = \frac{2,19 - 1,91}{1/2 * (0,3 + 0,3)} = 0,93$$

Zowel de resolutie als figuur 1b duiden op een scheiding die voldoende is om fluoride en acetaat apart te meten.

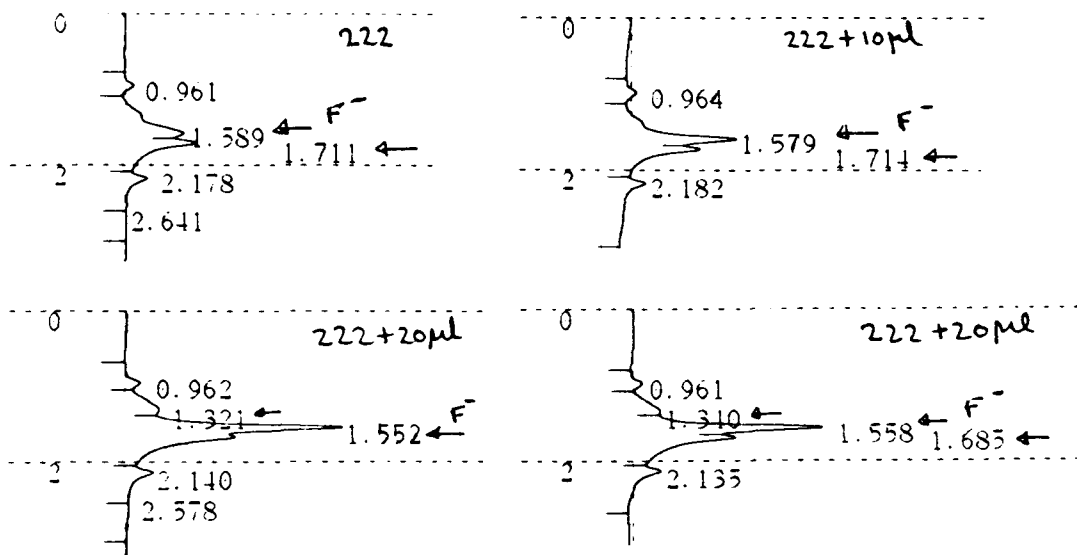
De piekoppervlakken van 1 ppm fluoride en 10 ppm acetaat bedragen respectievelijk 311 mV*s en 214 mV*s. Denkbaar is dat een fluorideconcentratie van 0,02 ppm nog aangetoond kan worden.

2.2 Het effect van standaardadditie

Omdat fluoride veelal in zeer lage concentraties (1 - 10 ppm, d.i. 0,05 - 5 mmol/kg) in gedroogd gewas voorkomt, is een standaardadditiemethode toegepast om het fluoridegehalte te bepalen. De volgende werkwijze is toegepast:

- Het monster is geëxtraheerd volgens XX02-2.12 [1] en vervolgens 10 maal verdund.
- Aan 10,0 ml verdund extract is respectievelijk 0, 10 en 20 μ l 10 mM fluoride toegevoegd. Dit komt overeen met 0, 0,01 en 0,02 mM fluoride in de meetoplossing.
- Het fluoride in de monsters is gescheiden met behulp van de AS-9 kolom en een eluent van 5 % bicarbonaatbuffer/95 % water (zie 2.1).
- Na 4,5 min is de samenstelling van het eluent veranderd in 100 % bicarbonaatbuffer om de elutie van de andere monsterbestanddelen sneller te laten verlopen.
- De integrator was ingesteld op een minimale piekbreedte van 1 s en een detectiesnelheid van 40 ms.

Enkele metingen zijn weergegeven in figuur 2.



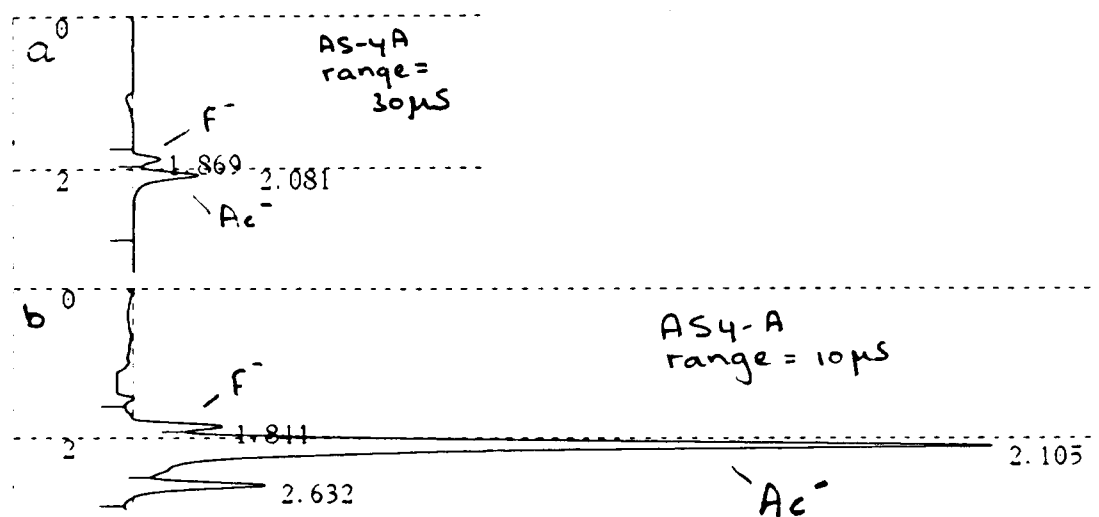
Figuur 2: Standaardadditie-metingen van monster 222.

Uit figuur 2 blijkt dat de afzonderlijke pieken niet goed genoeg gescheiden worden; ze worden niet afzonderlijk gedetecteerd. Oorzaak hiervan is de aanwezigheid van andere zurrestionen die, naast acetaat, de fluoride detectie storen.

2.3 De AS-4A kolom/gevoeliger meetbereik

De AS-4A kolom geeft aan het begin van de elutie dezelfde scheiding van fluoride en acetaat als de AS-9 kolom. De fluoridepiek en de acetaatpiek liggen ook bij deze kolom nog zeer dicht bij elkaar (figuur 3a). Het is dus niet mogelijk om door middel van de AS-4A kolom een betere scheiding van fluoride te bewerkstelligen.

Geprobeerd is ook een meetbereik van 10 uS in plaats van 30 uS. 10 uS geeft een grotere gevoeligheid, zodat de pieken schijnbaar groter worden, maar het heeft geen invloed op de scheiding (figuur 3a en 3b).



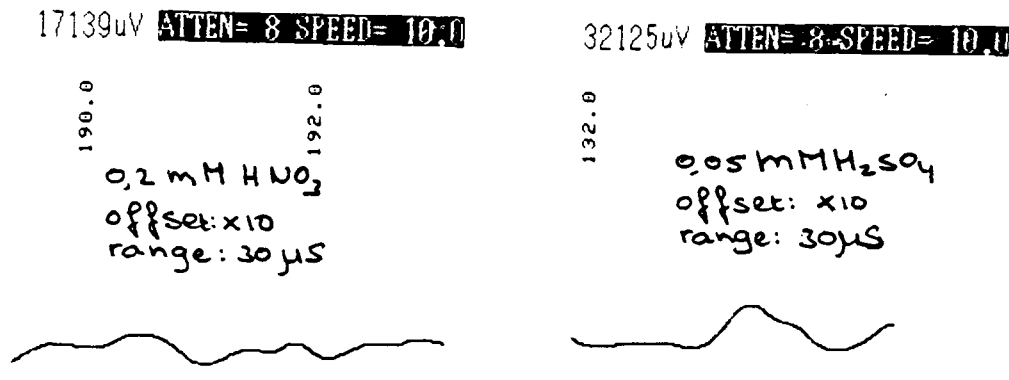
Figuur 3: a. Scheiding van fluoride en acetaat op de AS-4A kolom.
b. Scheiding van fluoride en acetaat bij een bereik van 10 uS.

2.4 Ionexclusie

Ionexclusie is een scheidingstechniek waarbij sterke zuren onvertraagd door de kolom gaan en zwakkere zuren variabele vertragingen hebben. Als eluent kan een oplossing van enkele mM sterk zuur dienen (bijvoorbeeld salpeterzuur of zwavelzuur). De scheiding vindt plaats op basis van het evenwicht tussen de binding van de nitraat- of sulfaationen aan de kolom en de binding van de componenten van het monster aan de kolom. Dit evenwicht wordt beïnvloed door zuursterkte, grootte en hydrofobiteit van de componenten [2].

Geëxperimenteerd is met de AS-4A kolom en twee verschillende eluenten:

0,2 mM salpeterzuur en 0,05 mM zwavelzuur. De suppressor is uit het systeem verwijderd. Waarnemingen van dit experiment zijn weergegeven in figuur 4.



Figuur 4: Basislijnen van 0,2 mM salpeterzuur en 0,05 mM zwavelzuur.

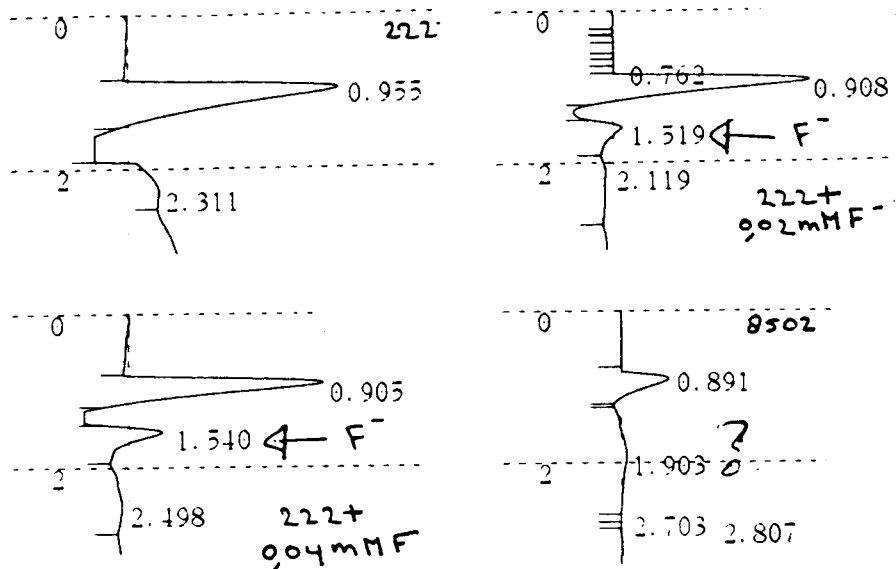
Hierin is te zien dat de basislijn niet stabiliseert. Het achtergrondsignaal is zeer hoog en niet meer te corrigeren naar een 0-niveau. Hieruit is geconcludeerd dat ionexclusie met de gebruikte apparatuur en/of soort kolom niet mogelijk is.

3. ANDERE DESTRUCTIEMETHODEN

Onder 2.2 is gevonden dat de fluoridepiek en de pieken van de organische zuurrestionen niet te scheiden zijn door het verzwakken van het oorspronkelijke eluent (de bicarbonaatbuffer). Gezocht is daarom naar een destructiemethode om de organische zuren in het gewas te verwijderen. Voorwaarde hierbij was dat de uiteindelijke fluorideconcentratie in de meetoplossingen vergelijkbaar moet zijn met die van de waterige extracten.

3.1 Droge verassing

Gekozen is voor de destructiemethode die toegepast wordt voor de bepaling van molybdeen in gewas, voorschrift XX02-2.05 [1]. De as is echter opgenomen in 25 ml 1 M zwavelzuur en het destruaat is voor de metingen 200 maal verdund. De metingen zijn verricht als beschreven onder 2.2, doch met toegevoegde fluorideconcentraties van 0, 0,02 en 0,04 mM. Enkele metingen zijn weergegeven in figuur 5.

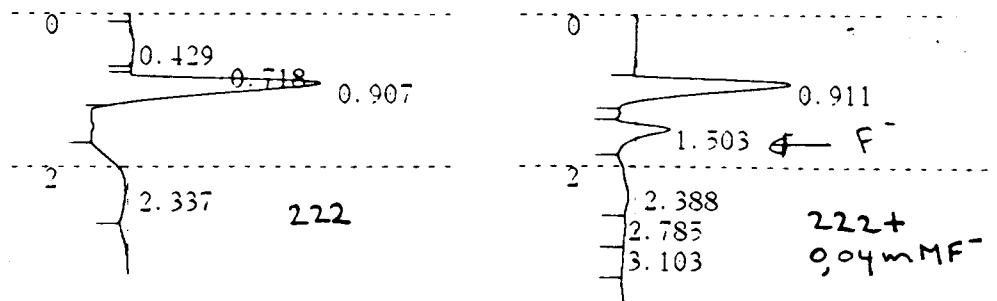


Figuur 5: Metingen van de monsters 222 en 8502 na droge verassing.

Uit figuur 5 blijkt dat in monster 9202-222, welke 0,9 ppm fluoride bevat, geen fluoride teruggevonden wordt. Alleen de monsters waar een hoeveelheid standaardoplossing is toegevoegd geven een fluoridepiek. Ook in monster 8502, welke 4 ppm fluoride bevat, is geen fluoride terug te vinden.

3.2 Droge verassing met calciumoxide

Deze destructiemethode wordt gebruikt voor de bepaling van borium en staat beschreven in XX02-2.06 [1]. De as is echter opgenomen in 10 ml 1 M zwavelzuur en het destrukaat is voor de metingen 200 maal verdund. Enkele metingen zijn weergegeven in figuur 6.



Figuur 6: Meting van monster 222 na droge verassing met calciumoxide.

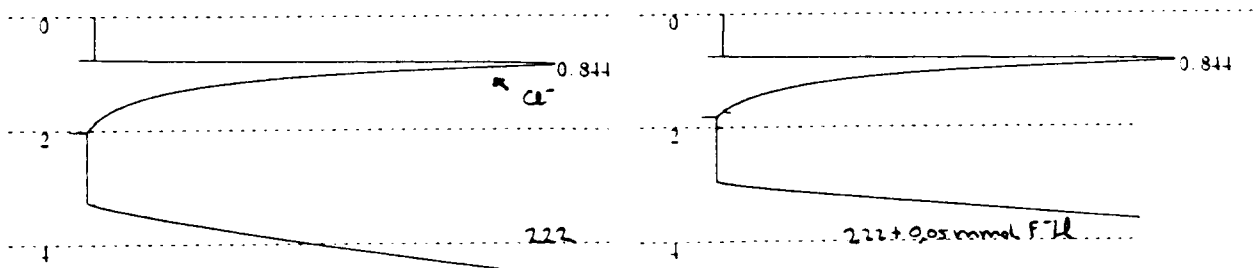
Uit figuur 6 is op te maken dat in dit destruaat van monster 9202-222 geen fluoride terug te vinden is omdat alleen het monster waar een hoeveelheid standaardoplossing aan is toegevoegd een fluoridepiek geeft.

3.3 Smelt met natriumhydroxide

De gebruikte destructiemethode [3] is gebaseerd op het volgende principe: Door het verhitten van gewas met een geconcentreerde natriumhydroxide-oplossing en het later toevoegen van water wordt het in het gewas aanwezige fluoride in oplossing gebracht. Zoutzuur wordt toegevoegd om het destruaat te neutraliseren. In de destructiemethode zijn de volgende wijzigingen aangebracht:

- Alle afgewogen en toegevoegde hoeveelheden zijn gehalveerd.
- De pH van het destruaat is bijgesteld naar 8,0 met zoutzuur.
- Het destruaat is voor de metingen 10 maal verdund.

Enkele metingen zijn weergegeven in figuur 7.



Figuur 7: Meting van monster 222 na smelten met natriumhydroxide.

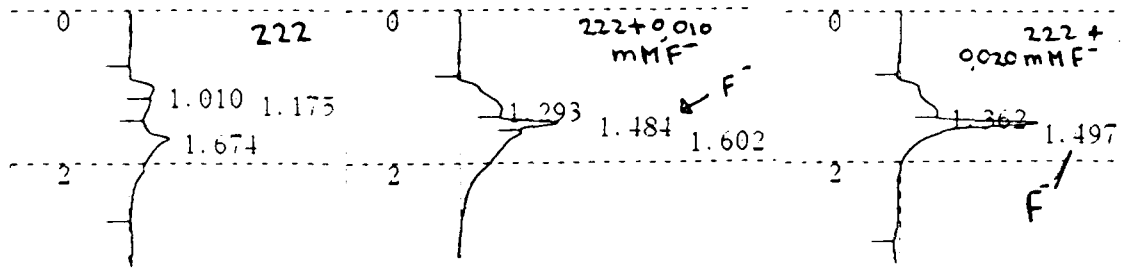
Uit deze metingen blijkt dat met deze methode ook bij toevoeging van een standaard geen fluoridepiek gedetecteerd wordt. Waarschijnlijk wordt deze overschaduwd door de grote piek met een retentietijd van 0,84. Deze is afkomstig van het zoutzuur (chloride) dat bij de destructie is toegevoegd.

3.4 Droge verassing met calciumoxide (II)

De destructiemethode [3] is gebaseerd op het zelfde principe als de onder 3.2 gebruikte methode. Er wordt nu echter 5 g calciumoxide toegevoegd in plaats van 100 mg. In de in [3] beschreven methode zijn de volgende wijzigingen aangebracht:

- De as is niet verder verhit tot 800 °C.
- De as is opgenomen in 20 ml 1 M zwavelzuur.
- Het destruktaat is voor de metingen 100 maal verdund.

Enkele metingen zijn weergegeven in figuur 8.

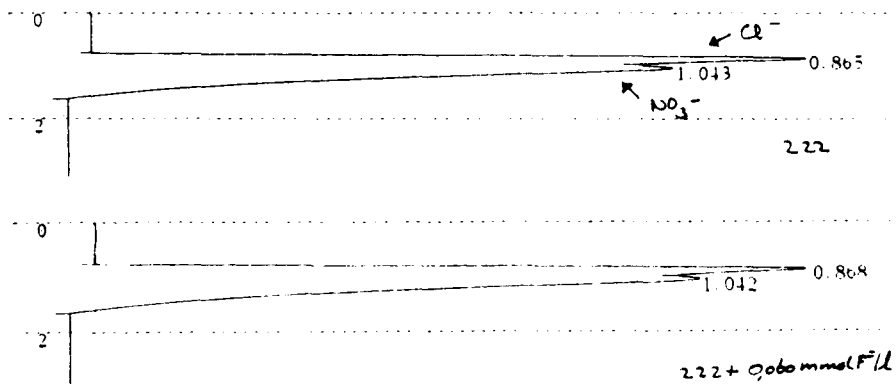


Figuur 8: Meting van monster 222 na droge verassing met calciumoxide (II).

Hieruit blijkt dat er op de plaats van de fluoridepiek nog een aantal andere pieken zijn, die de meting storen. Hierdoor is het met deze methode niet mogelijk om het fluoridegehalte in gewas te bepalen.

3.5 Microgolfdestructie

Toegepast is de destructiemethode voor de bepaling van onder andere ijzer, zink en mangaan in gewas, voorschrift XX02-2.13 [1], waarna de monsters voor het meten nog 10 maal verdund zijn. Enkele metingen zijn weergegeven in figuur 9.

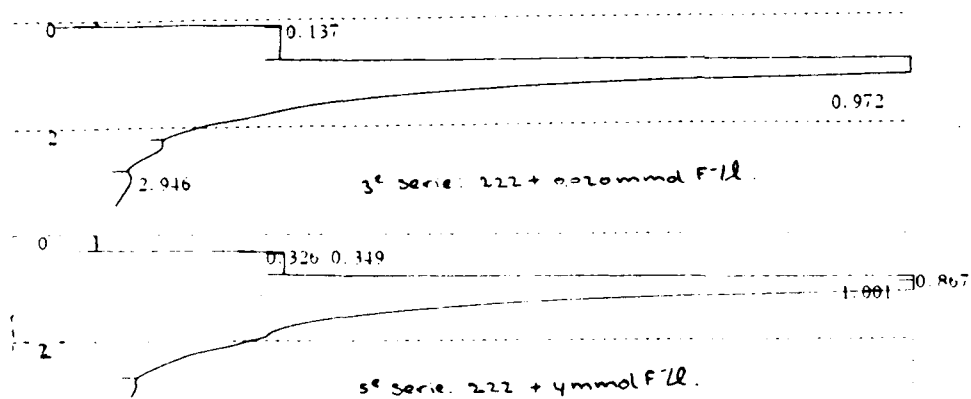


Figuur 9: Meting van monster 222 na microgolfdestructie

Hierin is te zien dat de nitraat- en chloridepieken, afkomstig van het destructiezuur, de fluoridepiek overschaduwten, waardoor deze destructiemethode niet geschikt is voor de fluoridebepaling in gewas.

3.6 Microgolfdestructie (II)

De toegepaste destructiemethode [4] staat beschreven in bijlage 1. Enkele metingen zijn weergegeven in figuur 10.



Figuur 10: Meting van monster 222 met toevoeging van 0,020 mM en 4 mM fluoride na microgolfdestructie (II).

Hierin is te zien dat zelfs bij een hoge fluorideconcentratie (4 mM in de meetoplossing; vijfde serie) geen fluoride terug te vinden is. Oorzaak hiervan is de nitraatpiek, afkomstig van het destructiezuur, die de fluoridepiek overschaduwet.

4. BOORZUUR ALS ELUENT

4.1 Experiment met verdunde extracten

Om een betere scheiding tussen de verschillende componenten te bewerkstelligen is gebruik gemaakt van een boorzuurbuffer als eluent. Deze wordt bereid door aan een boorzuroplossing natriumhydroxide toe te voegen tot pH = 10. Dit eluent is veel zwakker dan de bicarbonaatbuffer, zodat de retentietijden van de tragere componenten zoals sulfaat en oxalaat erg hoog worden. Om dit tegen te gaan is naast boorzuur ook gebruik gemaakt van een geconcentreerde bicarbonaatbuffer. De samenstelling van de gebruikte eluenten is 1,4 mM boorzuur/0,7 mM natriumhydroxide (1) en 3,4 mM bicarbonaat/3,6 mM carbonaat (2). De

voor dit experiment gebruikte kolom is de AS-4A. Het achtergrond-sig-naal is chemisch gesup-
peresseerd door middel van 25 mM zwavelzuur met een druk van 5 psi.

4.1.1 Monsterbereiding en meetmethode

De monsters zijn bewerkt volgens onderstaande methode en gemeten volgens het tijdprogramma van tabel 2.

- 0,500 g gedroogd gewas is ingewogen in een 50 ml pvc-flesje.
- Dit is geëxtraheerd met 50 ml water. (30 min schudden bij 175/min).
- Het extract is gefiltreerd over S & S 1506.
- De extracten zijn 5 maal verdund.
- Aan steeds 25 ml verdunning is 0-25-50-75 μ l 10 mM fluoride toegevoegd. De standaard-concentraties komen dan op 0, 10, 20 en 30 μ M in de meetoplossingen.

Tabel 2: Tijdprogramma gradiënpomp voor de meting van fluoride in gedroogd gewas. Hierin zijn %1 en %2 de mengpercentages van de verschillende eluenten en is t de looptijd van het programma.

t (min)	%1	%2
0	100	0
5,0	100	0
5,1	0	100
10,0	0	100
10,1	100	0

(Stabilisatietijd basislijn: plm. 15 min.)

Een voorbeeld van een meting met berekening is weergegeven in bijlage 2. Hierin is een fluoridepiek te zien met een retentietijd van 3,6 min.

4.1.2 Resultaten en conclusie

Er is gekozen voor 6 monsters, afkomstig van het uitwisselingsprogramma 'International plant-analytical exchange' (IPE) [5], waarmee de onder 4.1.1 beschreven behandeling gevolgd is. De resultaten zijn vermeld in tabel 3.

Tabel 3: Resultaten (in duplo) van de fluoridebepaling in gedroogd gewas. Hierin zijn G1 en G2 de gevonden fluoridegehalten en Gr de referentiewaarde afkomstig uit het IPE-onderzoek.

lab-nr	IPE-nr	G1 (mmol/kg)	G2 (mmol/kg)	Gr (mmol/kg)
8602	861	<0	7,8	0,3
9102-1077	970	0,8	0,9	0,2
9102-1078	950	<0	1,8	0,7
9102-1079	791	2,6	5,3	0,2
9102-1080	884	<0	<0	0,1
9102-1082	883	2,5	0,3	0,05

Uit de gegevens van tabel 3 is op te maken dat de gemeten waarden niet overeenkomen met elkaar en met de referentiewaarden. Verschillende keren is uit de meetgegevens een negatieve waarde berekend. Hieruit kan geconcludeerd worden dat deze methode niet bruikbaar is voor het bepalen van fluoride in gewas.

4.2 Experiment met onverdunde extracten

De oorzaak van de slechte resultaten van 4.1 zou wellicht te vinden zijn in een te lage fluorideconcentratie. Om dit te onderzoeken zijn metingen verricht met onverdunde gewasextracten.

De monsters zijn op dezelfde wijze geëxtraheerd als in 4.1.1. Standardadditie is toegepast door steeds aan 10,0 ml onverdund extract 0, 50, 100 en 150 μ l fluoride-oplossing van 10 mM toe te voegen. De standaardconcentraties in de meetoplossingen zijn dan 0, 50, 99 en 148 μ M fluoride. Op deze manier zijn de monsters 9102-1077, 1078 en 1079 gemeten volgens het in tabel 2 beschreven programma. De resultaten van de metingen zijn weergegeven in tabel 4.

Tabel 4: Resultaten (in duplo) van de fluoridebepaling in gedroogd gewas. Hierin zijn G1 en G2 de gevonden fluoridegehalten en Gr de referentiewaarde afkomstig van IPE.

lab-nr	IPE-nr	G1 (mmol/kg)	G2 (mmol/kg)	Gr (mmol/kg)
9102-1077	970	<0	0,4	0,2
9102-1078	950	<0	<0	0,7
9102-1079	791	1,4	2,8	0,2

Uit tabel 4 kan geconcludeerd worden dat de resultaten niet verbeteren wanneer er een hogere monsterconcentratie gemeten wordt: De berekende waarden blijven niet goed overeenkomen met elkaar en met de referentiewaarden.

5. ONDERZOEK NAAR DETECTIEGRENS EN LINEAIRITEIT VAN DE CHROMATOGRAFIE-METHODE

Omdat geen van de voorgaande methoden een bruikbare fluoridebepaling in gewas heeft opgeleverd, is onderzoek verricht naar de detectiegrens van de chromatografiemethode en het verband tussen de fluorideconcentratie en de piekhoogte. De hiervoor gebruikte kolom is de AS-4A en het eluent is 1,4 mM boorzuur/0,7 mM natriumhydroxide. De resultaten van de metingen zijn weergegeven in tabel 5.

Tabel 5: Verband tussen de fluorideconcentratie C en de piekhoogte H.

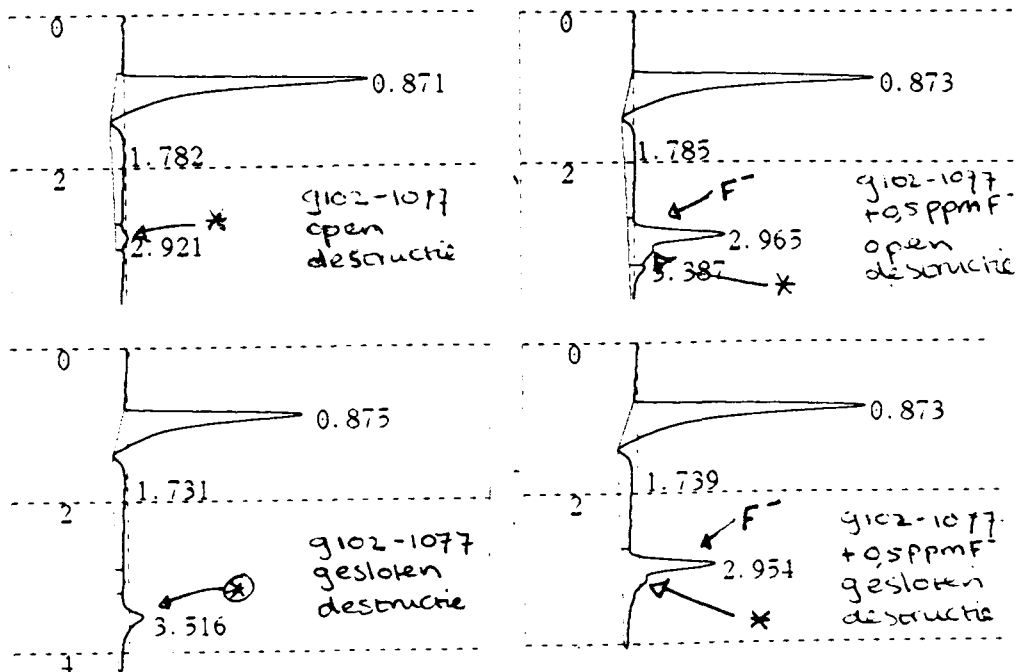
C (ppm)	H (mV)	C (ppm)	H (mV)
0	0,0	2,0	114
0,2	9,5	2,5	136
0,4	20	3,0	176
0,6	31	3,5	215
0,8	42	4,0	246
1,0	35	4,5	277
1,5	80	5,0	309

In bijlage 3 is naast een chromatogram het verband tussen de fluorideconcentratie en de piekhoogte grafisch weergegeven. Hieruit blijkt dat de piekhoogte lineair afhankelijk is van de fluorideconcentratie en dat een concentratie van 0,1 ppm nog goed te meten is. Met standaardadditie zou een concentratie van ongeveer 0,03 ppm nog te kwantificeren zijn, omdat de fluoridebepaling dan niet afhankelijk is van één, maar van 3 of 4 metingen met oplopende concentratie.

6. ENKELE ANDERE MOGELIJKHEDEN

6.1 Open en gesloten destructie

Toegepast zijn een open en een gesloten variant op een droge verassing, die zijn beschreven in bijlage 4. Voor de gebruikte monsters (9202-1077 en 1078) zijn fluorideconcentraties van resp 3,6 en 13 ppm opgegeven [5]. Met een inzetverhouding van 1:100 (bijlage 4) zou de concentratie in de meetoplossing hoog genoeg moeten zijn om door middel van standaardadditie te bepalen. Gebruikt zijn de AS-4A kolom en de boorzuurbuffer als eluent. Enkele metingen zijn weergegeven in figuur 11.

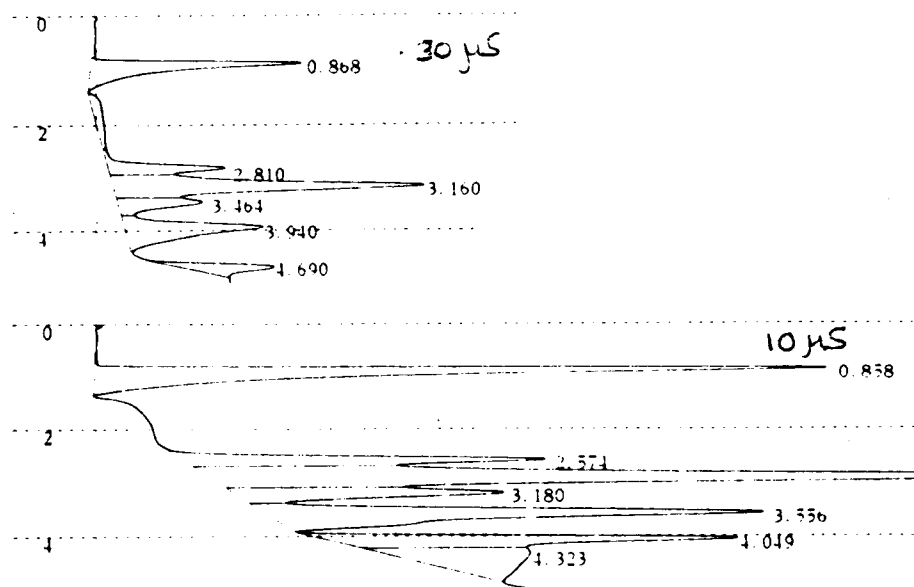


Figuur 11: Meting van 9102-1077 na open en gesloten destructie.
(* = onbekende component)

Hieruit is op te maken dat bij het gebruik van boorzuur als eluent de fluoridebepaling niet gestoord wordt door nitraat, hoewel dit bij de destructie wel gebruikt wordt. Geen van de destruatens bevat echter een aantoonbare hoeveelheid fluoride. Een fluoridepiek is alleen te zien in chromatogrammen van met fluoride bewerkte monsters, hieruit kan opgemaakt worden dat de toegepaste destructiemethoden niet geschikt zijn voor de fluoridebepaling in gewas.

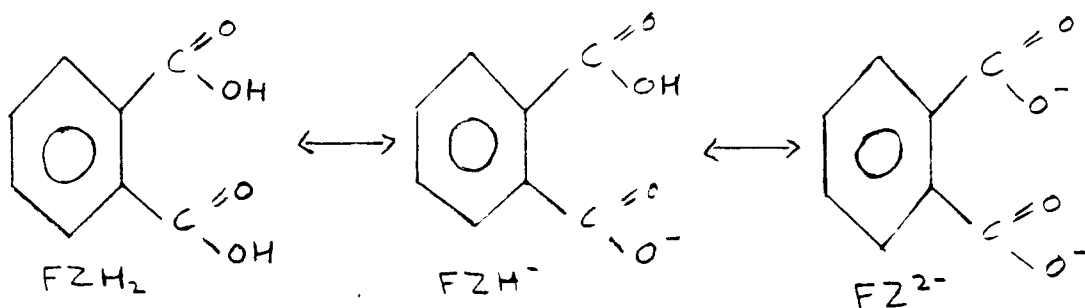
6.2 Gevoeliger meetbereik

Een waterextract met een inzetverhouding van 1:100 is gemeten volgens 4.1.1, waarbij metingen bij een meetbereik van 30 uS en van 10 uS met elkaar zijn vergeleken (figuur 12). Bij 10 uS zijn echter geen andere pieken te ontdekken die afkomstig zouden kunnen zijn van fluoride.



Figuur 12: Meting van 9102-1077 bij 30 uS en 10 uS.

6.3 Ftaalzuur als eluent



Figuur 13: Ftaalzuur

Ftaalzuur is mogelijk beter in staat om fluoride van andere componenten in het monster te scheiden dan boorzuur. Daarom is een ftaalzuurbuffer gemaakt van 4 mM FZH⁻ en 4 mM FZ²⁻ met een pH van 4,8. Bij het elueren

hiervan is echter gebleken dat de basislijn, zowel met als zonder suppressor, veel te hoog is en niet stabiliseert. Oorzaak hiervan is mogelijk de te lage pH. Daarom is vervolgens een oplossing van 8 mM FZ^{2-} (pH = 10,9) geëluëerd, doch deze geeft het zelfde resultaat. Ftaalzuur kan door dit onstabiele signaal niet als eluent gebruikt worden.

6.4 Dionex

Er zijn een viertal waterextracten, bereid volgens 4.1.1, opgestuurd naar Dhr. C. Bruggink van de firma Dionex. Deze heeft getracht van drie van deze monsters het fluoridegehalte te bepalen op de in bijlage 5 beschreven manier. Ook de resultaten van deze metingen zijn in bijlage 5 beschreven: Hij heeft geen fluoride in de monsters kunnen aantonen.

Omtrent de bepaling van fluoride in gewas met zoutzuur in het destraat, adviseerde de heer Bruggink het gebruik van On-guard Ag kolommen. Dit zijn kolommen waarmee chloride-ionen uit de meetoplossing verwijderd kunnen worden. Hiermee is echter niet geëxperimenteerd omdat deze kolommen niet voorhanden waren. Tevens maakte de heer Bruggink de opmerking dat het fluoridegehalte in een waterextract altijd te laag uitkomt, omdat een gedeelte van het in gewas aanwezige fluoride vastgelegd is in de structuur en niet in water oplosbaar is. Er zal dus altijd gebruik gemaakt moeten worden van een of andere vorm van destructie.

7. CONCLUSIE

Uit de resolutiefactor van fluoride en acetaat in de AS-9 kolom bij 5 % bicarbonaatbuffer en 95 % water blijkt een goede scheiding, doch bij de toegepaste standaardadditiemethode blijkt dat fluoride niet goed genoeg gescheiden wordt van andere organische zuren. De AS-4A kolom of het kiezen van een gevoeliger meetbereik dragen niet bij aan een betere scheiding. Ook een fluoridebepaling door middel van de ionexclusietechniek is met het gebruikte systeem niet mogelijk. De basislijn stabiliseert niet en het achtergrondsignaal is zeer hoog.

Uit experimenten met diverse destructiemethoden blijkt dat met geen ervan fluoride kan worden aangetoond. Dit is gedeeltelijk te wijten aan storing door de destructiezuren. Een andere oorzaak is de te kleine inzetverhoudingen (1:2000 en 1:1000). De fluorideconcentratie in de meetoplossing zou, uitgegaan van een gemiddelde concentratie van 5 ppm in het gewas, 0,005 en 0,0025 ppm in de meetoplossing zijn. Dit ligt ver beneden de later vastgestelde detectiegrens van 0,03 ppm.

Bij het gebruik van boorzuur als eluent is wel een goede inzetverhouding gekozen. Het lijkt alsof fluoride een piek in het chromatogram veroorzaakt, doch de berekende gehalten zijn te hoog. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door een component die dezelfde retentietijd heeft als fluoride. De piek is voor een (groot) gedeelte afkomstig van deze stof. Mogelijk is deze stof een van de organische zuren, die in gewas voorkomen.

Bij onderzoek naar de detectiegrens en lineairiteit van de ionchromatografische methode voor de fluoridebepaling blijkt dat de piekhoogte lineair afhankelijk is van de fluorideconcentratie en dat een concentratie van 0,1 ppm nog goed te meten is. Met standaardadditie zou een concentratie van 0,03 ppm nog meetbaar zijn.

Uit onderzoek naar een open en gesloten verassing van gewas is gebleken dat met deze methode geen fluoride aan te tonen is. Oorzaak hiervan is mogelijk dat fluoride op deze manier niet vrijkomt of dat dit, ondanks de afgesloten kroesjes, in een vluchtige verbinding verdwijnt.

Het gebruik van ftaalzuur als eluent veroorzaakt een hoog achtergrondsignaal en een onstabiele basislijn, waardoor dit niet gebruikt kan worden om fluoride te scheiden van andere componenten.

De firma Dionex heeft in door ons opgestuurde waterextracten geen fluoride aan kunnen tonen. Dit wordt volgens Dionex onder andere veroorzaakt door te lage concentraties. Dionex was verder van mening dat fluoride door waterextractie niet goed vrij te maken is uit gewas; er is altijd een vorm van destructie nodig.

Daar geen van de gedane pogingen tot op heden enige mogelijkheden geboden heeft, is besloten het onderzoek naar een fluoridebepaling in gewas door middel van ionchromatografie te staken.

LITERATUUR

- [1] Woestijne, W.R. van de.
Voorschriftenbundel analysemethoden gedroogd gewas
Naaldwijk, PTG. 1990.
- [2] Dionex product selection guide 1991.
p 42
- [3] Page, A.L., R.H. Miller en D.R. Keeney.
Methods of soil analysis, part 2.
2nd ed; p 462-483
- [4] Gilman Lee B.
General guidelines for microwave sample preparation.
CEM corporation, july 1988
p 28 t/m 33
- [5] Houba, V.J.G., J. Uittenboogaard en A.M. de Lange-Harmse
Chemical composition of various plant species (1980-1990);
Report of IPE-program.
Department of soil science and plant nutrition, Wageningen,
The Netherlands. 1991.

MICROGOLFDESTRUCTIE NAAR [2]

Eerste serie

- 0,100 g gedroogd gewas wordt afgewogen en overgebracht in een destructievaatje.
- Hieraan wordt 2,0 ml 65% salpeterzuur toegevoegd.
- Het destructievaatje wordt afgesloten.
Geëxperimenteerd is met vier vaatjes.
- De caroussel met de vier vaatjes worden in de microwave geplaatst.
- De monsters worden 10 minuten met 30% vermogen verhit en, na afkoelen, overgespoeld in maatkolfjes van 50 ml.
- Na aanvullen worden de monsters direct overgegoten in pvc-potjes.

Tweede serie

Als eerste serie, maar met 200 ul fluoride-oplossing, 10 mmol/l toegevoegd aan het monster vóór het toevoegen van het zuur.

Derde serie

Als tweede serie: Toegevoegd is 400 ul fluoride-oplossing.

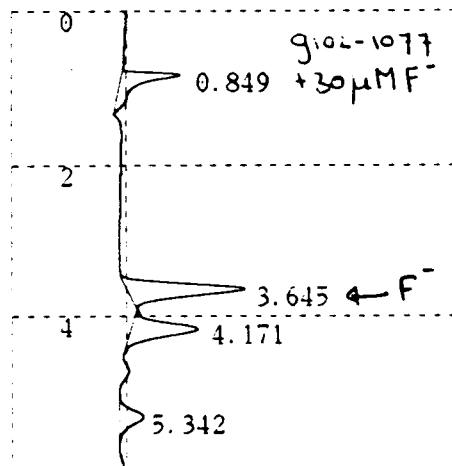
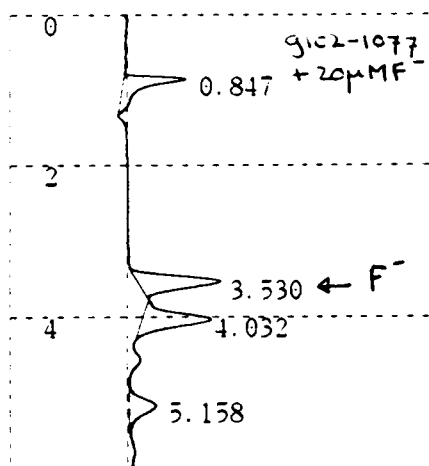
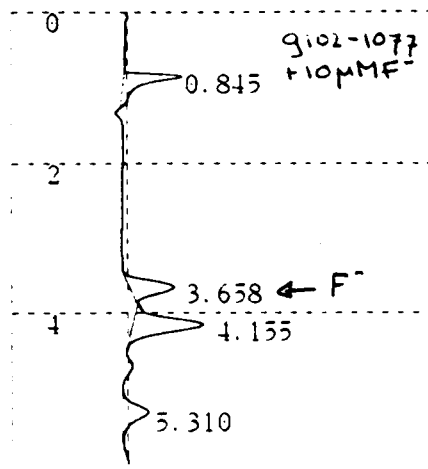
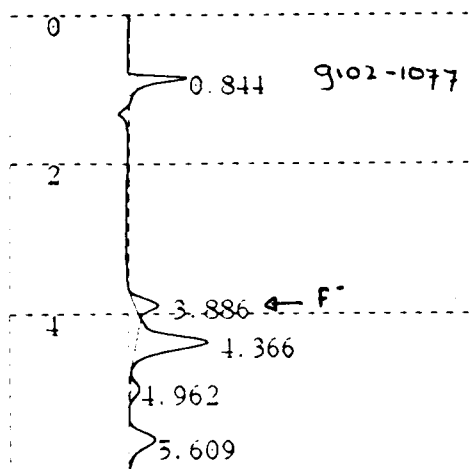
Vierde serie

Als tweede serie: Toegevoegd is 1 ml 400 mmol/l fluoride.
De magnetron is 15 minuten op 30% geprogrammeerd.

Vijfde serie

Als vierde serie: Toegevoegd is 2 ml 400 mmol/l fluoride.
De magnetron is 20 minuten op 30% geprogrammeerd.

Alle monsters zijn voor de meting nog 4 maal verdund.

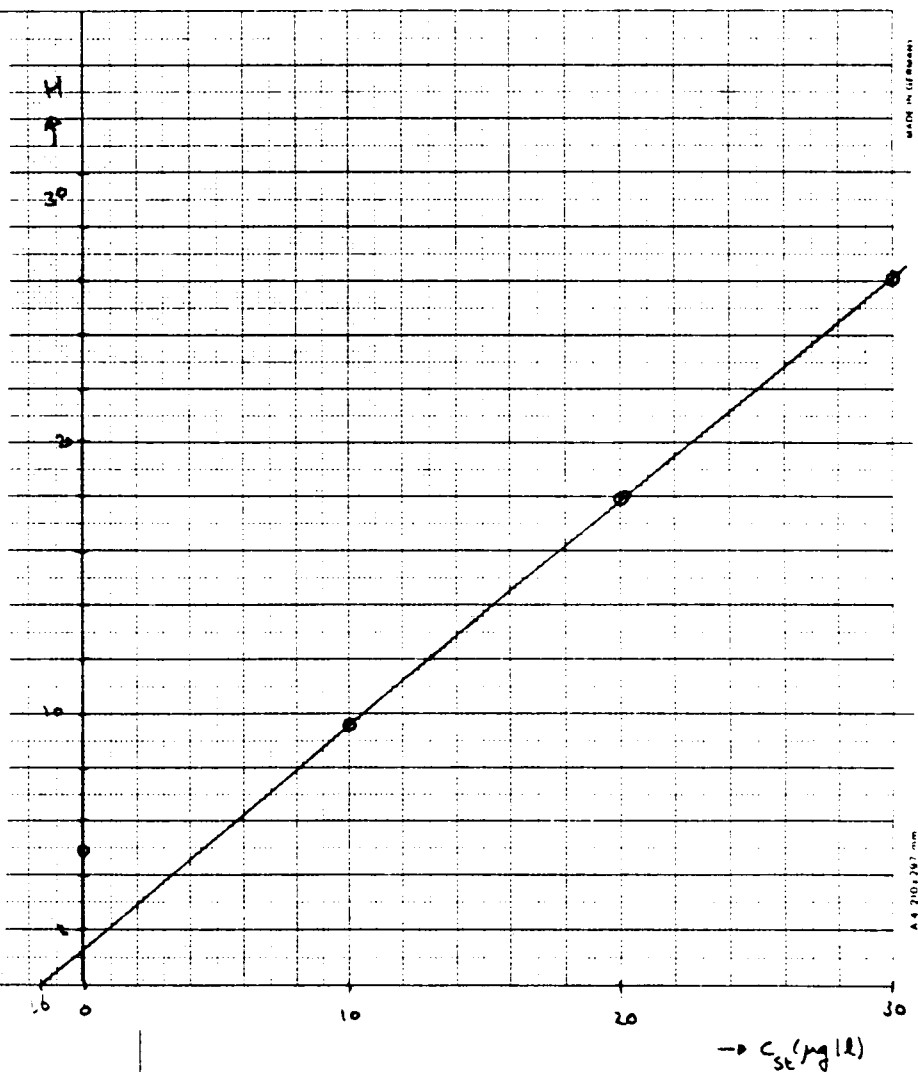


C_{sc} (µmol/l)	H
0	4,9
10	9,6
20	17,9
30	26,1

1077

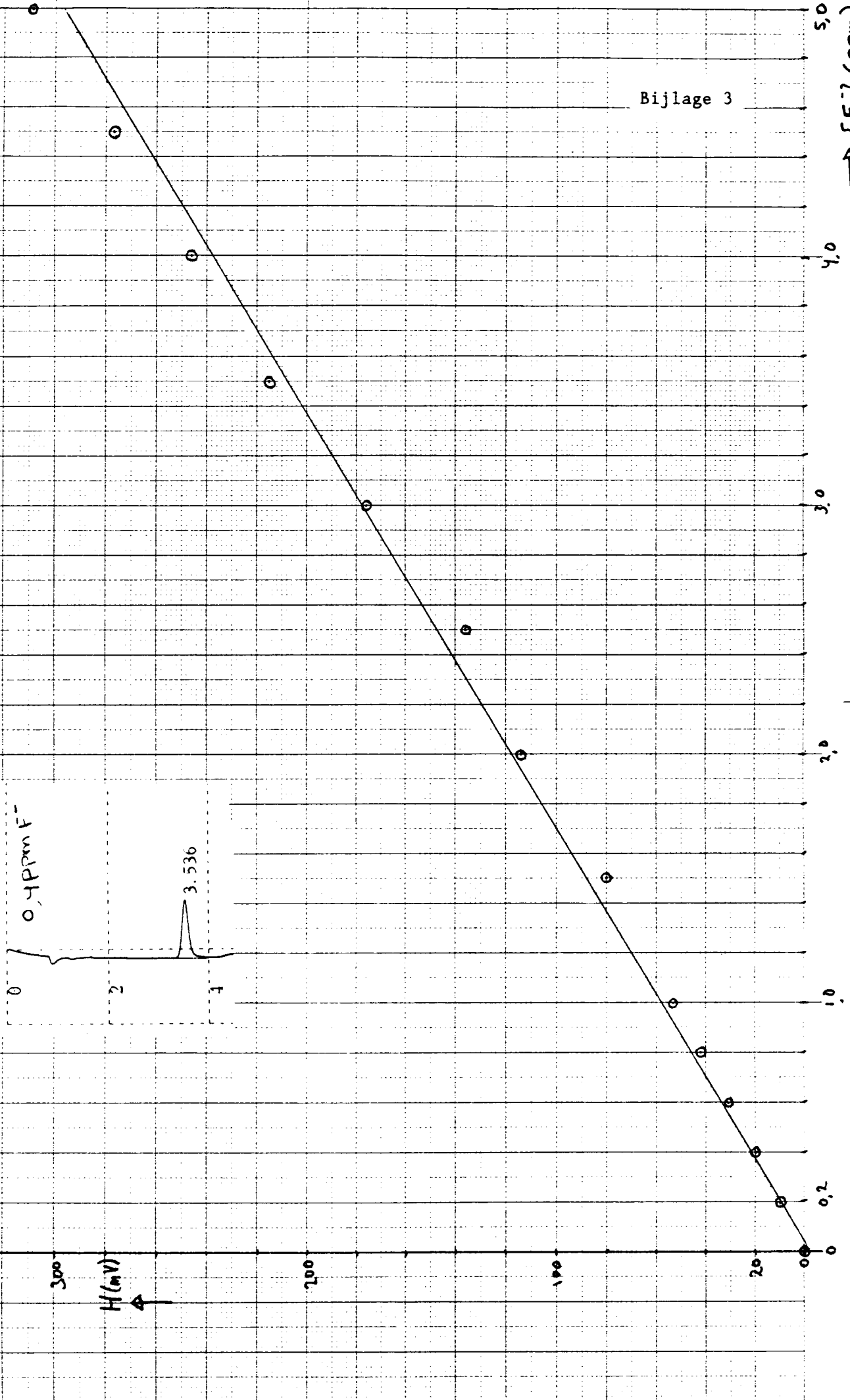
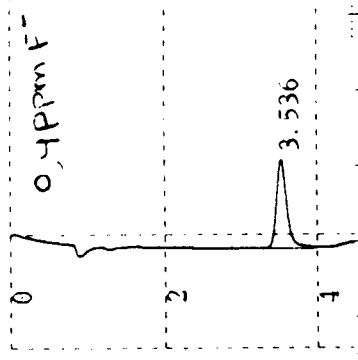
$C_m = 1,6 \text{ µmol/l}$
 $1,6 \times 100 \times 5 \times \frac{1}{1000} = 0,8 \frac{\text{mmol}}{\text{kg}}$
 $\hat{=} 15 \text{ ppm}$

100 = inzeverhouding
 5 = verdunning
 $\frac{1}{1000}$ = van µmol naar mmol



Bijlage 3

→ [F⁻] (ppm)



DROGE VERASSING VAN GEWAS NAAR [1]

1. Open destructie

- In een porceleinen kroesje wordt 1,000 g gewas afgewogen.
- De monsters worden in de moffel geplaatst en gedurende 5 uur bij 500 °C verhit.
- Na afkoelen wordt de as opgenomen in 20 ml 0,01 M salpeterzuur.
- Gedurende 30 min wordt de suspensie regelmatig omgeroerd.
- De suspensie wordt overgegoten in een centrifugebuis van 25 ml en 20 min gecentrifugeerd bij 5000 toeren.
- Van het supernatant wordt 10 ml verdund tot 50 ml met water.

2. Gesloten destructie

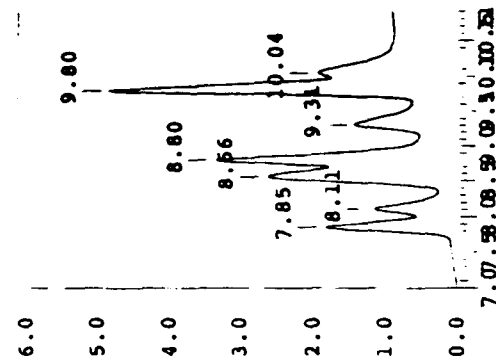
Het gewas wordt afgewogen in nikkelkroesjes die afgesloten worden met een dekplaatje. Verder is de werkwijze van 1. gevolgd.

Chromatogram 1:

Dit is een standaard oplossing die een antal componenten toont.
Beschrijving:

Ion	Ret. tyd	Ion	Ret. tyd
PCA	7.85	Nitriet	16.23
Fluoride	8.11	Bromide	24.00
Acetaat	8.56	Nitraat	25.28
Lactaat	8.80	Appelzuur	31.19
Valeriaat	9.31	Sulfaat	34.15
Formiaat	9.80	Oxalaat	34.39
Capronaat	10.04	o-Fosfaat	40.45
Chloride	15.13	Citraat	45.29

PCA = Pyrrilidoncarbonzuur =
pyroglutaminezuur



Opm:

De scheiding is slechts voor een deel geoptimaliseerd.

Geachte Mevrouw Arkesteijn,
De volgende monsters zijn geïnjecteerd op
een DX-300 Ionchromatograaf:

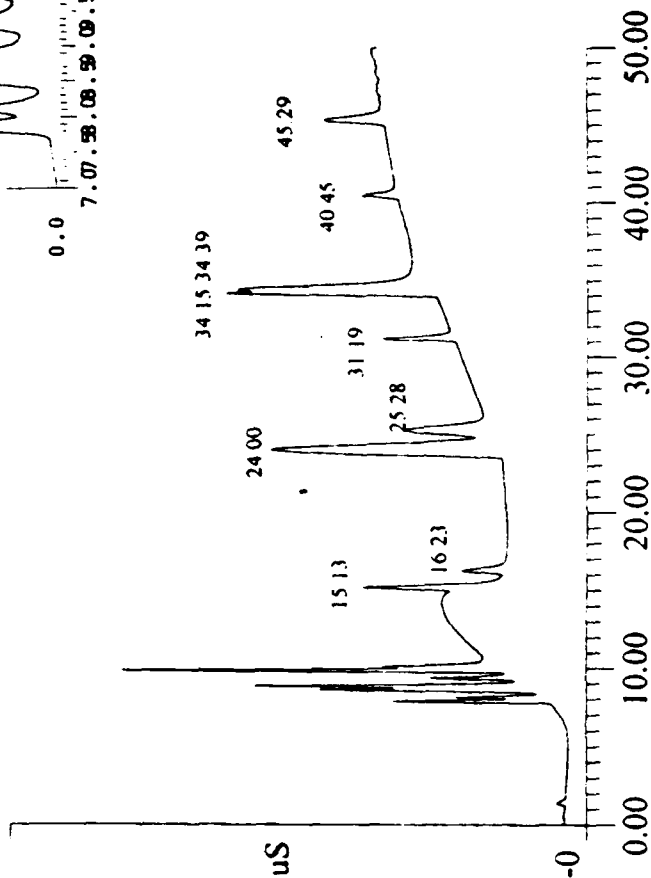
1. Anjerblad; Verwacht F⁻-gehalte: 59 ppm.
2. Tomatenblad; Verwacht F⁻-gehalte: 4 ppm.
4. Amaryllis; Verwacht F⁻-gehalte: Onbekend.

Chromatografische condities:

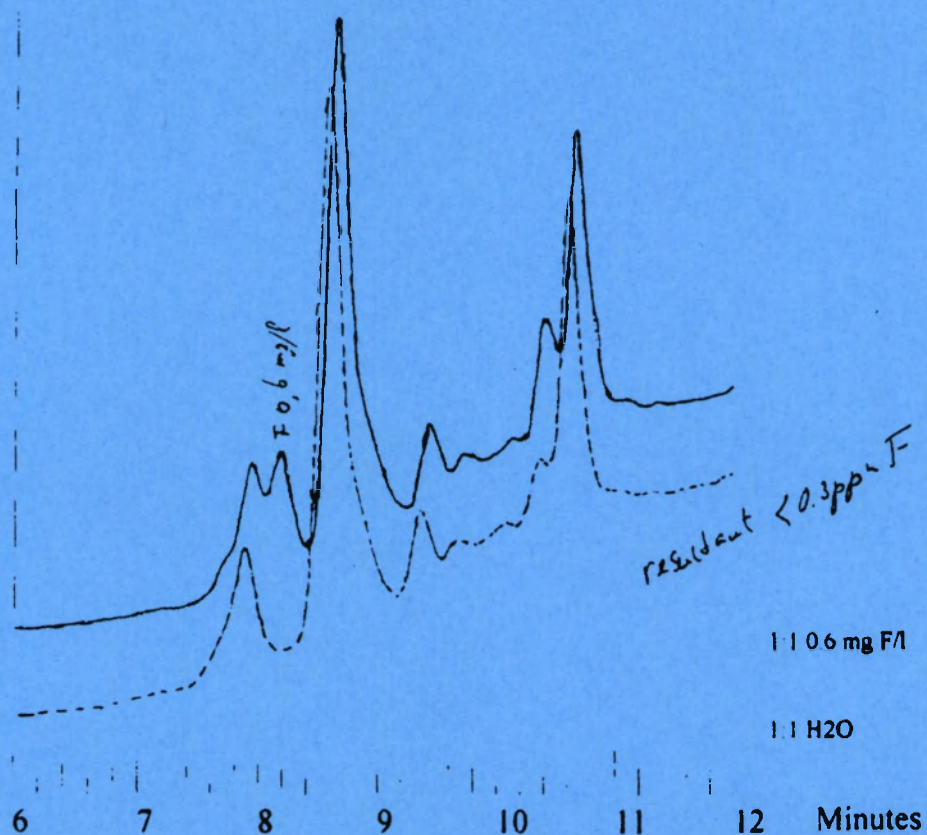
Kolom : OmniPac PAX 100
Eluent 1 : 0.25 mmol NaOH/30% Methanol
Eluent 2 : 100 mmol NaOH/30% Methanol
Debiet : 1.00 ml/min.
Druk : 2000 psi
Suppressor : AMMS-II
Regenerant : 20 mmol H₂SO₄
Debiet : 20 ml/min
Injectievolume : 25 µl loop injectie

Gradient:

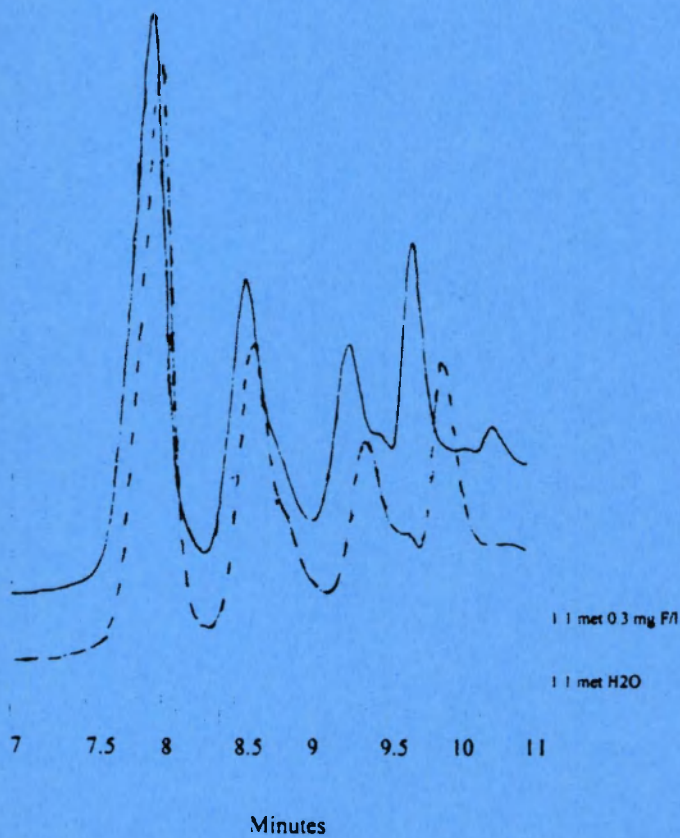
Tijd:	µl	Tijd(2)	Commentaar:
0.0	25	-	Start was kolom.
5.0	25	-	Einde was kolom ga naar equilibratie
8.0	100	-	Start equilibratie
18.0	100	0	Injectie monster
18.5	100	0	Inj. klop Load start 1e ramp gradient
38.0	85	15	Einde 1e ramp
53.0	60	40	Einde 2e ramp
58.0	70	30	Einde 3e ramp
60.0	75	25	Ga naar was conditie



PTG Monster 1 Anjers



Monster 2 Tomaten



Monster 4 Amaryllis

