Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk
A
2
A
40

PROEFSTATION VOOR TUINBOUW ONDER GLAS TE NAALDWIJK

Verbetering van de bepaling van het totaal-zwavelgehalte in gewas

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

BIBLIOTHEEK
PROEFSTATION VOOR TUINBOUW
ONDER GLAS TE NAALDWIJK

November 1992

Intern verslag nr 68

2243601

A
2
A
40

INHOUDSOPGAVE Pagina

Samenvatting 1

1. Inleiding 2

2. Invloed van de zuur-sulfaatoplossing en het mengreagens op de kwaliteit van de ijklijn 2

2.1 Inleiding 2
2.2 Invloed van de zuur-sulfaatoplossing op de kwaliteit van de ijklijn 3
2.3 Invloed van het mengreagens op de kwaliteit van de ijklijn 4

3. Onderzoek naar de bepaling van het totaal-zwavelgehalte in gewas met behulp van microgolf-destructie 5

3.1 Oriënterend onderzoek 5

3.1.1 De destructie 5
3.1.2 Vergelijking verassing en microgolf-destruaat 5

3.2 Nader onderzoek naar de bepaling van het totaal-zwavelgehalte in gewas met behulp van microgolf-destructie 7

3.2.1 Inleiding 7
3.2.2 Onderzoek 7

4. Verbetering van de bestaande bepalingsmethode 9

4.1 Inleiding 9
4.2 De destructie 9
4.3 De zuur-sulfaatoplossing 9
4.4 Bepaling van de detectiegrens van de nieuwe methode 10
4.5 Bepaling van het totaal-zwavelgehalte in gewas 11

5. Conclusie 12

Literatuur 14

Bijlage 1 t/m 6

PROEFSTATION VOOR TUINBOUW ONDER GLAS TE NAALDWIJK

SAMENVATTING

Voor de bepaling van het totaal-zwavelgehalte in gewas werd voorheen gebruik gemaakt van de droge verassing met magnesiumnitraat, waarbij alle zwavel werd omgezet in sulfaat, dat vervolgens turbidimetrisch bepaald werd. Recentelijk hebben zich echter problemen voorgedaan rond de meetmethode, wat reden was voor onderzoek. Een andere reden voor onderzoek is de invoering van de microgolf-destructie. Uit eerdere experimenten is gebleken dat deze destructie, die al voor diverse bepalingen gebruikt wordt, mogelijk ook voor de bepaling van het totaal-zwavelgehalte gebruikt zou kunnen worden. In een uitgebreider onderzoek naar de mogelijkheden hiertoe zijn 19 monsters met totaal-zwavelgehalten tussen 60 en 250 mmol/kg stoofdroog gewas onderzocht. Deze monsters zijn geanalyseerd volgens de oorspronkelijke methode en volgens twee methoden die aangepast zijn op het microgolf-destruaat. Bij vergelijking van de resultaten is echter gebleken dat de totaal-zwavel-gehalten in de microgolf-destruaten significant afwijken van die in de as-destruaten. Hieruit blijkt dat de microgolf-destructie minder geschikt is voor de bepaling van het totaal-zwavelgehalte in gewas, omdat niet alle zwavel wordt omgezet naar sulfaat.

Onderzoek is verricht naar algemene verbeteringen van de huidige meetmethode. Hiertoe zijn experimenten gedaan met het mengreagens en de zuur-sulfaatoplossing. Van beide oplossingen is de samenstelling gevarieerd om de invloed hiervan op de kwaliteit van de ijklijn te testen. Afgeleid kon worden dat de bereidingswijze van het mengreagens hierop nauwelijks invloed heeft, doch dat de aanwezigheid van salpeterzuur in de meetsuspensie een rechtere en steilere ijklijn geeft.

Op grond van bovengenoemde waarnemingen is een gewijzigde meetmethode ontwikkeld, waarbij tevens bij de verassing een kleinere inzetverhouding is toegepast. Deze methode is getest op 19 monsters, welke ter vergelijk ook volgens de oude methode gemeten zijn. Uit de resultaten van deze metingen is gebleken dat alle monsters goed binnen de ijklijn vielen en dat de resultaten van de twee methoden goed met elkaar overeenkwamen. De bepalingsgrens van de nieuwe meetmethode is vastgesteld op 4 mmol zwavel/kg luchtdroog gewas, wat hoger is dan de bepalingsgrens van de oude methode (1 mmol/kg). Daar echter een totaal-zwavelgehalte van minder dan 50 mmol/kg bijna niet voorkomt, is dit geen bezwaar. Door het invoeren van bovenstaande wijzigingen is de meetmethode voor de bepaling van het totaal-zwavelgehalte verbeterd.

1. INLEIDING

Het totaal-zwavelgehalte in gewas werd voorheen bepaald door droge verassing met magnesiumnitraat, waarna het gevormde sulfaat bepaald werd door middel van turbidimetrie. Dit is een techniek waarbij de te bepalen component spectrofotometrisch bepaald wordt na reactie met een neerslagvormende stof. Bij de invoering van de microgolf-destructie voor de bepaling van verschillende hoofd- en spoorelementen in gewas, is ook onderzoek gedaan naar de bepaling van het totaal-zwavelgehalte in dit destruaat [1]. Toen is vastgesteld dat een andere methode mogelijk beter zou voldoen. Bij heroverweging van de resultaten bleek het echter de moeite waard om de eerdere experimenten uit te breiden: De laatste resultaten van de metingen in het microgolf-destruaat kwamen goed overeen met de resultaten van de metingen in het as-destruaat. Tevens vertoonden de metingen in het microgolf-destruaat een kleinere variatiecoëfficiënt. Door uitbreiding van de experimenten zou dus alsnog beslist kunnen worden tot de invoering van de microgolf-destructie bij de bepaling van het totaal-zwavelgehalte in gewas. Een andere reden voor onderzoek aan de meting van het sulfaatgehalte in het gewasdestruaat is de teruggelopen kwaliteit van deze meting. De helling van de ijklijn is veelal laag en de punten liggen niet goed op een rechte lijn.

In dit verslag is een uitgebreider onderzoek naar het gebruik van het microgolf-destruaat voor de bepaling van het totaal-zwavelgehalte in gewas beschreven. Hiertoe is de oude methode vergeleken met een nieuwe, in de loop van het onderzoek ontwikkelde methode. Dit is gedaan door het totaal-zwavelgehalte van 19 monsters volgens beide methoden (in drievoud) te bepalen. Ook is het onderzoek beschreven naar een algemene verbetering van de totaal-zwavelbepaling. Hiertoe is de samenstelling van de benodigde reagentia gevarieerd om inzicht te krijgen in het effect hiervan op de ijklijn.

2. INVLOED VAN HET MENGREAGENS EN DE ZUUR-SULFAATOPLOSSING OP DE KWALITEIT VAN DE IJKLIJN

2.1 Inleiding

Uit eerder onderzoek is gebleken dat bij toevoeging van salpeterzuur aan de meetoplossing de ijklijn steiler en rechter wordt. Hiervan gebruik makend is geprobeerd de meting van het sulfaatgehalte bij de totaal-zwavelbepaling te verbeteren door salpeterzuur toe te voegen aan de zuur-sulfaatoplossing. Tevens is het effect van de basishoeveelheid sulfaat in deze oplossing op de ijklijn getest.

In dit hoofdstuk is ook het onderzoek beschreven naar de invloed van het mengreagens op de kwaliteit van de ijklijn. Gedurende vier dagen zijn verschillende oplossingen bereid, welke op de vierde dag gebruikt zijn voor het meten van ijklijnen. Ook is gewerkt met een andere samenstelling van het mengreagens.

2.2 Invloed van de zuur-sulfaatoplossing op de kwaliteit van de ijklijn

Onderzoek is verricht naar de invloed van verschillende sulfaat-basisconcentraties in de meetsuspensies. Om de invloed van het oplosbaarheidsproduct van bariumsulfaat te compenseren wordt aan elk monster een vaste hoeveelheid sulfaat toegevoegd. Volgens voorschrift XX02-3.18 [2] wordt 4 ml zuur-sulfaat oplossing toegevoegd aan 1 ml monster. Deze 4 ml bevat een gelijke hoeveelheid zuur als 1 ml monster. Hiervan uitgaande zijn twee varianten op het milieu van het microgolf-destruaat getest; 0,5 M salpeterzuur/0,1 M zoutzuur en 0,125 M salpeterzuur/0,025 M zoutzuur. In deze twee milieu's zijn ijklijnen gemeten bij vier verschillende concentraties sulfaat, waaronder ook de concentratie die in voorschrift XX02-3.18 gebruikt wordt (0,075 mM). Om de kwaliteit van de ijklijnen te beoordelen, zijn voor elke ijklijn de helling, het intercept en de correlatiecoëfficiënt berekend. Hierbij zijn voor elke ijklijn de gemeten absorbanties uitgezet tegen de concentraties van de standaardoplossingen, welke 0 - 0,6 - 1,2 - 1,8 - 2,4 - 3,0 mM sulfaat bedragen. De resultaten staan vermeld in tabel 1. Tevens zijn in bijlage 1 de gemeten ijklijnen afgebeeld.

Tabel 1: Overzicht van de kwaliteit van de ijklijnen onder invloed van verschillende zuur-sulfaatoplossingen

SO_4 conc in zuur-sulfaat opl. (mM)	0,5 M HNO_3/0,1 M HCl			0,125 M HNO_3/0,025 M HCl		
	helling	int	corr	helling	int	corr
0,019	0,151	-0,009	0,9994	0,141	-0,016	0,9971
0,038	0,155	-0,002	0,9997	0,152	-0,025	0,9910
0,075	0,157	0,018	0,9996	0,144	-0,012	0,9986
0,150	0,164	0,006	0,9995	0,148	-0,008	0,9990

Uit bovenstaande gegevens is af te leiden dat in 0,5 M salpeterzuur/0,1 M zoutzuur de helling toeneemt met toenemende sulfaatconcentratie. De ijklijnen zijn tevens zeer recht. Bij een sulfaatconcentratie van 0,150 mM zijn de ontstane deeltjes echter zo groot, dat zij snel uitzakken. In het andere milieu worden de helling en correlatiecoëfficiënt niet beïnvloed door de sulfaatconcentratie. De kristalvorming wordt blijkbaar in een wat zuurder milieu meer gestimuleerd. Het best bruikbaar is de oplossing welke 0,075 mM sulfaat bevat in een matrix van 0,5 M salpeterzuur/0,1 M zoutzuur.

2.3 Invloed van het mengreagens op de kwaliteit van de ijklijn

De oorzaak van de slechte kwaliteit van de ijklijn in 2 M zoutzuur (as-destruaat), is mogelijk de wijze waarop het mengreagens klaargemaakt wordt. Het mengreagens bestaat uit een mengsel van 8,0 g bariumchloride, 20 ml Tween 80 en 80 ml demiwater. De ijklijn in 0,5 M salpeterzuur en 0,1 M zoutzuur (microgolf-destruaat) is al beter van kwaliteit dan de ijklijn in 2 M zoutzuur, maar door te variëren in de bereidingstermijn en samenstelling van het mengreagens kan wellicht de ijklijn verder verbeterd worden. De zuur-sulfaatoplossing en het mengreagens, die gebruikt zijn voor het bereiden van de te meten suspensies, uitgezonderd mengreagens F, zijn gemaakt volgens voorschrift XX02-3.18. Voor het experiment is onderstaand schema gevolgd:

A - 100 ml mengreagens, 3 dagen van te voren gemaakt.
B - 100 ml mengreagens, 2 dagen van te voren gemaakt.
C - 100 ml mengreagens, 1 dag van te voren gemaakt.
D - 100 ml mengreagens, de zelfde dag gemaakt.
E - 100 ml mengreagens, 1 uur van te voren gemaakt.
Er is licht verwarmd om de bestanddelen sneller te laten mengen.
F - 100 ml mengreagens, bereid door 8,0 g bariumsulfaat, 30 ml Tween 80 en 70 ml demiwater te mengen; de zelfde dag gemaakt. Er is licht verwarmd om de bestanddelen sneller te laten mengen.

De invloed van de zes verschillende mengreagens op de ijklijn is in beide milieu's (2 M zoutzuur en 0,5 M salpeterzuur/0,1 M zoutzuur) gemeten.

Om de kwaliteit van de ijklijnen te beoordelen, zijn voor elke ijklijn de helling, het intercept en de correlatiecoëfficiënt berekend op de in 2.2 beschreven manier. De berekende waarden zijn weergegeven in tabel 2.

Tabel 2: Overzicht van de kwaliteit van de ijklijnen onder invloed van verschillende mengreagens

	2 M HCl			0,5 M HNO_3/0,1 M HCl		
	helling	int	corr	helling	int	corr
A	0,105	-0,021	0,9911	0,140	-0,012	0,9978
B	0,108	-0,024	0,9876	0,143	-0,012	0,9982
C	0,105	-0,016	0,9943	0,142	-0,012	0,9975
D	0,114	-0,024	0,9886	0,145	-0,012	0,9984
E	0,112	-0,024	0,9870	0,145	-0,013	0,9979
F	0,099	-0,018	0,9784	0,145	-0,019	0,9760

Uit bovenstaande gegevens is op te maken dat er in beide milieu's geen duidelijk verschil optreedt tussen de ijklijnen van de experimenten A t/m E. Experiment F geeft bij beide milieu's een aanmerkelijk slechtere ijklijn. Een en ander is ook te zien in bijlage 1, waarin de ijklijnen weergegeven zijn, zodat er geen aanleiding is om op dit gebied het voorschrift te veranderen. In tabel 2 wordt tevens bevestigd dat de ijklijnen in zoutzuur en salpeterzuur steiler en rechter zijn dan de ijklijnen in alleen zoutzuur. Dit zou wel aanleiding kunnen zijn tot een verandering in het voorschrift.

3. ONDERZOEK NAAR DE BEPALING VAN HET TOTAAL-ZWAVELGEHALTE IN GEWAS MET BEHULP VAN MICROGOLF-DESTRUCTIE

3.1 Oriënterend onderzoek

3.1.1 De destructie

Voorheen werd het totaal-zwavelgehalte in gewas bepaald na droge verassing met magnesiumnitraat. Hierdoor worden de zwavelverbindingen omgezet in sulfaat, dat in oplossing wordt gebracht door het opnemen van de as in zoutzuur. Bij de invoering van de microgolf-destructie is overwogen om het totaal-zwavelgehalte te bepalen in dit destruaat. Dit is toen echter niet doorgevoerd, omdat de resultaten op het eerste gezicht niet goed genoeg overeenkwamen met de resultaten van de gebruikelijke methode (XX02-2.07/3.18). Bij de microgolf-destructie worden de zwavelverbindingen afgebroken en als sulfaat in oplossing gebracht door verhitting van het gewas met een mengsel van salpeterzuur, zoutzuur en waterstofperoxide met behulp van een microgolf-systeem. De inzetverhoudingen van de verassing en de microgolf-destructie zijn respectievelijk 1:40 en 1:200. De detectiegrens van de bepaling is 0,025 mM sulfaat, wat neerkomt op 1 mmol totaal-zwavel/kg luchtdroog gewas in het as-destruaat en 5 mmol totaal-zwavel/kg luchtdroog gewas in het microgolf-destruaat. Aangezien de meeste monsters een totaal-zwavel-gehalte hebben van 50 mmol/kg of meer, vormt de verhoging van de bepalingsgrens geen probleem.

3.1.2 Vergelijking verassing en microgolf-destructie

Om de toepasbaarheid van de microgolf-destructie te testen is een serie van tien monsters volgens beide methoden in drievoud gedestrueerd en volgens voorschrift XX02-3.18 gemeten. Het totaal-zwavelgehalte in gewas wordt spectrofotometrisch bepaald als troebeling van bariumsulfaat bij een golflengte van 450 nm. Het neerslag wordt in zwevende toestand gehouden door het toevoegen van tween 80 aan het mengreagens. Tween 80 verlaagt de oppervlaktespanning van de baruimsulfaat-kristallen, waardoor veel zeer kleine deeltjes ontstaan, die niet gemakkelijk uitzakken.

Een totaaloverzicht van de meetresultaten is terug te vinden in bijlage 2. Voor vergelijking van de resultaten zijn van de metingen per destructie de gemiddelden en de variatiecoëfficiënten berekend, welke vermeld zijn in tabel 3.

Tabel 3: Resultaten van het meten van het totaal-zwavelgehalte van gewas in twee verschillende destruaten. Hierin zijn G_{as} en G_{mw} de gemiddelde totaal zwavel gehalten in mmol/kg stoofdroog gewas en VC de variatiecoëfficiënt in %.

Nr	Gewas	G_{as}	VC	G_{mw}	VC
1	Andijvie	139	5,5	126	6,1
2	Aubergine, blad	156	6,1	141	2,9
3	Aubergine, vrucht	53	2,2	39	6,4
4	Gerbera, blad	67	1,7	53	2,9
5	Paprika, vrucht	84	2,1	70	3,8
6	Paprika, blad	266	4,8	238	2,9
7	Paprika, steel	217	3,9	221	3,9
8	Veldsla	121	3,6	75	6,3
9	Tomaat, blad (8502)	250	5,2	250	1,7
10	Komkommer, blad (8602)	150	1,7	133	2,2
Gemiddeld:		150	3,7	135	3,9

Uit tabel 3 is op te maken dat, gezien de variatiecoëfficiënten, de totaal-zwavelgehalten in de twee destruaten matig met elkaar overeenkomen. De gehalten in het microgolf-destruaat zijn over het algemeen wat lager dan die in het as-destruaat. Uitzonderingen hierop zijn de monsters 7 en 9, bij welke de verschillende resultaten wel overeenkomen en monster 8, bij welke de resultaten in het geheel niet overeenkomen. Een oorzaak van dit effect zou kunnen zijn dat bij 8 een flink deel van het aanwezige zwavel tijdens de destructie in een andere vorm dan sulfaat in oplossing wordt gebracht, terwijl dit bij 7 en 9 niet het geval is. Mogelijk hebben 7 en 9 een hoog oplosbaar sulfaatgehalte, zodat er weinig zwavel omgezet behoeft te worden.
In bijlage 1 is van beide metingen een ijklijn weergegeven. Te zien is dat de ijklijn in het milieu van het microgolf-destruaat (0,5 M salpeterzuur en 0,1 M zoutzuur) steiler en rechter is dan de ijklijn in het milieu van het as-destruaat (0,2 M zoutzuur).
Een ander voordeel van de microgolf-destructie is dat door de hogere inzetverhouding de metingen niet snel buiten de ijklijn zullen vallen, wat gunstig is voor de nauwkeurigheid van de metingen.
De microgolf-destructie heeft dusdanig veel voordelen dat nader onderzoek gewenst is om vast te stellen of het totaal-zwavelgehalte in gewas met behulp van microgolf-destructie mogelijk is.

3.2 Nader onderzoek naar de bepaling van het totaal-zwavelgehalte in gewas met behulp van microgolf-destructie

3.2.1 Inleiding

Voor nader onderzoek omtrent de bruikbaarheid van het microgolf-destruaat voor de bepaling van het totaal-zwavelgehalte in gewas, is uit bovenstaand onderzoek een nieuwe methode opgesteld, welke beschreven staat in bijlage 3. Een serie van 19 monsters is geanalyseerd, waaronder de tien monsters die gebruikt zijn bij het oriënterend onderzoek. De nieuwe methode is vergeleken met het huidige voorschrift (XX02-3.07/3.18). De enige wijziging in de nieuwe methode die niet voortkomt uit voorafgaand onderzoek is het gebruik van 2 ml standaard of monster bij de bereiding van de meetsuspensies. Door meer monster in bewerking te nemen liggen de metingen beter over de ijklijn verspreid, daar de microgolf-destructie een lagere inzetverhouding heeft dan de droge verassing.
Ter controle op de microgolf-destructie is ook een andere microgolf-destructie uitgevoerd, volgens een door de fabrikant aangegeven voorschrift voor een totaal-zwavelbepaling in gewas [3]. Het oven-programma is echter gewijzigd omdat er overdruk in de destructievaatjes ontstond. De destructie staat, samen met de wijzigingen en de aangepaste bepalingsmethode, beschreven in bijlage 4.

3.2.2 Onderzoek

Een overzicht van de geanalyseerde monsters is weergegeven in tabel 4.

Tabel 4: Overzicht geanalyseerde monsters

Nr:	Gewas:	Nr:	Gewas:
1	Andijvie	11	Radijs, knol
2	Aubergine, blad	12	Radijs, loof
3	Aubergine, vrucht	13	Rettich, loof
4	Chrysant	14	Rettich, knol
5	Gerbera, blad	15	Spinazie
6	Lelie, tak	16	Veldsla
7	Paksoi	17	Anjer
8	Paprika, vrucht	18	Tomaat, blad (8502)
9	Paprika, blad	19	Komkommer, blad (8602)
10	Paprika, steel		

De monsters zijn volgens alle methoden in drievoud gemeten. Het totaaloverzicht van de resultaten is weergegeven in bijlage 2. In tabel 5 zijn deze resultaten samengevat, uitgedrukt in mmol/kg stoofdroog gewas.

Tabel 5: Resultaten van de drie onderzochte methoden in mmol S-totaal/kg stoofdroog gewas. Hierin zijn G_{as}, G_{mw} en G_{ms} respectievelijk de totaal zwavel gehalten in het as-destruaat, het microgolf-destruaat en het totaal-zwavel destruaat. VC is de variatiecoëfficient in %.

Nr	G_{as}	VC	G_{mw}	VC	G_{ms}	VC
1	139	5,5	118	2,0	97	5,8
2	156	6,1	134	1,9	125	9,1
3	53	2,2	30	9,7	13	21,8
4	62	4,6	33	10,0	9	16,4
5	67	1,7	43	4,8	17	8,3
6	55	3,8	29	18,2	15	74,2
7	277	9,4	219	1,2	236	1,9
8	84	2,1	64	3,2	40	23,3
9	266	4,8	232	4,5	281	0,8
10	217	3,9	218	0,8	238	2,1
11	130	4,3	100	4,0	77	12,8
12	236	11,4	184	3,3	221	1,9
13	275	10,0	223	3,4	249	0,5
14	153	2,8	111	1,6	91	14,4
15	141	5,9	99	4,8	96	4,8
16	121	3,6	74	6,1	60	15,4
17	91	8,0	93	3,5	43	39,7
18	272	8,1	246	2,7	267	2,6
19	150	1,7	134	1,6	124	0,0
Gemidd:	155	5,3	125	4,6	121	13,5

Uit deze tabel blijkt dat de resultaten van de drie destructies niet met elkaar overeenkomen. De totaal-zwavelgehalten in de microgolf-destruaten zijn significant lager dan die in de as-destruaten. De totaal-zwavel-destructie toont niet betrouwbaar vanwege de grote afwijkingen in de metingen. Een ander nadeel is dat de totaal-zwaveldestruaten een geel-bruine kleur vertonen, veroorzaakt door de grote hoeveelheid salpeterzuur, die tijdens de destructie gebruikt wordt. Dit maakt de meting omslachtiger en is mogelijk een oorzaak van de soms zeer grote onnauwkeurigheid in de metingen.
Uit bovenstaande resultaten kan opgemaakt worden dat door het toepassen van de microgolf-destructie techniek de bepaling van het totaal-zwavel-gehalte in gewas niet verbeterd wordt.

4. VERBETERING VAN DE BESTAANDE BEPALINGSMETHODE

4.1 Inleiding

Daar het microgolf-systeem geen goede destructiemogelijkheden lijkt te bieden, is onderzocht of de bestaande destructie- en bepalingsmethode verbeterd kan worden.

Tijdens het onderzoek is opgevallen dat bij de huidige methode de ijklijnen veelal niet recht zijn en dat veel monsters buiten de ijklijn vallen. Het eerste is mogelijk te verbeteren door salpeterzuur aan de meetoplossing toe te voegen; uit het voorafgaande onderzoek is gebleken dat juist in die meetoplossingen die salpeterzuur bevatten rechtere en steilere ijklijnen gemeten werden (zie 2.3 en 3.2.2). Door bij de destructie een kleinere inzetverhouding te kiezen, kan worden bewerkstelligd dat meer monsters binnen de ijklijn vallen.

4.2 De destructie

Om ervoor te zorgen dat de monsters beter binnen de ijklijn vallen, is de inzetverhouding van de as-destructie verlaagd: Gewerkt wordt met een ingewogen hoeveelheid gewas van 0,100 g, waaraan 1,0 ml magnesiumnitraat (1 g/ml) wordt toegevoegd. Dit wordt verast volgens XX02-2.07 en opgenomen in 10 ml 2 M zoutzuur. Zo ontstaat een destruaat met een inzetverhouding van 1:100. Deze destructie staat beschreven in bijlage 5 en is voor de 19 monsters, beschreven in tabel 4, in drievoud getest.

4.3 De zuur-sulfaatoplossing

Om rechtere en steilere ijklijnen te verkrijgen zijn drie verschillende zuur-sulfaatoplossingen met elkaar vergeleken. Hiertoe zijn (in duplo) ijklijnen gemeten volgens XX02-3.18, gebruik makend van de volgende zuur-sulfaatoplossingen:

1 - Zuur-sulfaatoplossing volgens voorschrift XX02-3.18
2 - 0,075 mM sulfaat in 0,5 M salpeterzuur
3 - 0,075 mM sulfaat in 0,5 M salpeterzuur/0,1 M zoutuur

De drie ijklijnen zijn weergegeven in bijlage 1. Tevens zijn in tabel 6 de regressiecoëfficiënten van de ijklijnen weergegeven.

Tabel 6: Regressiecoëfficiënten van de op bovenstaande wijze gemeten ijklijnen

Nummer	helling	int	corr	helling	int	corr
1	0,087	-0,020	0,988	0,086	-0,020	0,988
2	0,148	0,012	0,996	0,147	0,009	0,998
3	0,158	0,011	0,996	0,153	0,013	0,997

Uit bijlage 1 en tabel 6 blijkt dat de zuur-sulfaatoplossingen die salpeterzuur bevatten zorgen voor rechtere ijklijnen. In bijlage 1 is te zien dat deze ijklijnen bij een absorbantie van 0,4 af gaan buigen. Wanneer het laatste meetpunt niet meegenomen wordt in de berekening van de regressiecoëfficiënten, zullen deze waarden (vermeld in tabel 7) nog iets gunstiger uitkomen.

Tabel 7: Regressiecoëfficiënten van de verkorte ijklijnen

Nummer	helling	int	corr	helling	int	corr
2	0,159	0,003	1,000	0,155	0,003	0,999
3	0,171	0,001	1,000	0,162	0,005	1,000

De zuur-sulfaatoplossingen van 2 en 3 voldoen ongeveer even goed. Gekozen wordt voor 2 (0,075 mM sulfaat in 0,5 M salpeterzuur), omdat een lagere zuurconcentratie prettiger is om mee te werken. Het afbuigen van de lijn bij de hoogste standaard is geen reden om de ijklijn te verkorten, daar deze ook met kromming goed voldoet. De ijklijn is door het toevoegen van salpeterzuur ook steiler geworden, zodat de meetmethode gevoeliger geworden is.

4.4 Bepaling van de detectiegrens van de nieuwe methode

Aan de hand van bovenstaand onderzoek is een nieuwe bepalingsmethode voor het totaal-zwavelgehalte in gewas samengesteld, welke beschreven staat in bijlage 6. Voor de bepaling van de detectiegrens hiervan zijn standaardoplossingen met concentraties van 0,01 - 0,02 - 0,04 - 0,08 - 0,16 - 0,32 en 0,64 mM sulfaat in duplo gemeten ten opzichte van 0,00 mM sulfaat. De resultaten hiervan zijn vermeld in tabel 8.

Tabel 8: Meetresultaten voor de bepaling van de detectiegrens van de totaal-zwavel bepaling in gewas. Hierin is de concentratie weergegeven in mM sulfaat en is A de absorbantie bij 450 nm.

Conc:	A_1	A_2	A_{gem}
0,00	0,000	0,000	0,000
0,01	0,007	0,007	0,007
0,02	0,004	0,005	0,005
0,04	0,008	0,008	0,008
0,08	0,013	0,013	0,013
0,16	0,027	0,028	0,028
0,32	0,067	0,067	0,067
0,64	0,124	0,123	0,124

Uit de grafische weergave van bovenstaande gegevens (bijlage 1) blijkt dat vanaf 0,02 mM sulfaat de punten goed op een rechte lijn liggen. Voor de bepaling wordt echter een ondergrens van 0,04 mM sulfaat aangehouden; wat bij een inzetverhouding van 1:100 neerkomt op een bepalingsgrens van 4 mmol totaal-zwavel/kg luchtdroog gewas. Dit is hoger dan de bepalingsgrens van de oude methode (1 mmol/kg), maar aangezien de meeste totaal-zwavelgehalten boven 50 mmol/kg liggen, vormt deze verhoging geen probleem.

4.5 Bepaling van het totaal-zwavelgehalte in gewas

De in tabel 5 beschreven monsters zijn volgens de nieuwe methode in drievoud gemeten. De resultaten van deze metingen zijn vergeleken met de resultaten van de oorspronkelijke methode, zoals deze al vermeld staan in tabel 6. Het totaaloverzicht van de meetgegevens in tabel 9 op blz 12 is weergegeven in bijlage 2.

Uit tabel 9 blijkt dat vrijwel alle waarden goed met elkaar overeenkomen. Uitzonderingen zijn de monsters 7 en 18. Oorzaak hiervan is waarschijnlijk de wat grotere onnauwkeurigheid in de meting van deze monsters, welke bijvoorbeeld veroorzaakt zou kunnen zijn door een verontreiniging in een van de bereide monsters. Hierdoor is ook de gemiddelde variatiecoëfficiënt van de oude methode wat hoger dan die van de nieuwe methode. In bijlage 1 is het verband tussen G_1 en G_2 weergegeven. Uitgezet zijn de waarden van tabel 9, wat resulteert in de vergelijking $Y = 0,929 * X + 7,2$. De correlatiecoëfficiënt bedraagt 0,993. Uit bovenstaande gegevens kan gesteld worden dat de geteste nieuwe methode een goede vervanging is van de oude methode.

Tabel 9: Resultaten van de twee onderzochte methoden in mmol totaal-zwavel per kg stoofdroog gewas. Hierin zijn G_1 en G_2 de totaal-zwavel gehalten verkregen volgens respectievelijk de oude en de nieuwe methode. VC is de variatiecoëfficient in %.

Nr	G_1	VC	G_2	VC
1	139	5,5	138	1,5
2	156	6,1	150	3,9
3	53	2,2	57	6,3
4	62	4,6	67	1,5
5	67	1,7	66	4,8
6	55	3,8	61	3,4
7	277	9,4	249	4,0
8	84	2,1	83	2,8
9	266	4,8	277	5,8
10	217	3,9	222	1,3
11	130	4,3	133	3,0
12	236	11,4	233	3,5
13	275	10,0	258	3,5
14	153	2,8	144	2,5
15	141	5,9	143	1,5
16	121	3,6	113	6,7
17	91	8,0	92	8,7
18	272	8,1	248	1,5
19	150	1,7	138	7,2
Gemiddeld:	155	5,3	151	3,9

5. CONCLUSIE

Bij oriënterend onderzoek naar de mogelijkheden van de toepassing van het microgolf-destruaat, werd vastgesteld dat de resultaten op het eerste gezicht redelijk met elkaar overeenkwamen. Ook werd waargenomen dat bij aanwezigheid van salpeterzuur in de meetsuspensie de kwaliteit van de ijklijn aanzienlijk beter was. Naar aanleiding van dit experiment is besloten om de invloed van de zuur-sulfaatoplossing en het mengreagens op de ijklijn te testen. Hieruit bleek inderdaad dat de aanwezigheid van salpeterzuur een positieve invloed had op de ijklijn. Het experiment omtrent de houdbaarheid van het mengreagens leverde op dat 3 dagen oud reagens nauwelijks invloed had op de kwaliteit van de ijklijn. Toch is het waarschijnlijk beter om reagens te gebruiken dat niet meer dan een dag oud is.

Uit het onderzoek naar de toepassing van de microgolf-destructie voor de bepaling van het totaal-zwavelgehalte in gewas is gebleken dat de twee onderzochte destructiemethoden hiervoor minder geschikt waren. In de 'standaard' microgolf-destruaten werden significant lagere gehalten teruggevonden dan in de as-destruaten. De gehalten in de andere

microgolf-destruaten waren gedeeltelijk nog lager en gaven een grote spreiding. Een ander nadeel van dit destruaat was de geel-bruine kleur, welke veroorzaakt werd door de aanwezigheid van een grote hoeveelheid salpeterzuur. Hieruit kan geconcludeerd worden dat de microgolf-destructie geen mogelijkheden biedt voor de bepaling van het totaal-zwavelgehalte in gewas.

De experimenten met een verlaagde inzetverhouding en met een zuur-sulfaatoplossing waarbij zoutzuur vervangen was door salpeterzuur, wezen uit dat de monsters beter binnen het bereik van de ijklijn vielen. Na vergelijking van de meetresultaten met de eerder gedane metingen volgens de oorspronkelijke methode, bleken de resultaten goed overeen te stemmen. Onderzoek naar de bepalingsgrens resulteerde in een waarde van 4 mmol totaal-zwavel/kg luchtdroog gewas. Dit is hoger dan de bepalingsgrens van de oude methode (1 mmol/kg), doch de meeste monsters hebben een totaal-zwavelgehalte van meer dan 50 mmol/kg, zodat deze verhoging geen problemen geeft. Uit de experimenten kan geconcludeerd worden dat de bepalingsmethode voor het totaal-zwavelgehalte in gewas door de aangebrachte verbeteringen betrouwbaarder is geworden.

LITERATUUR

[1]: Woestijne, W. R. van de, C.P. Binda, C.W. van Elderen.
Ontwikkeling microgolf-destructie van gewas.
Naaldwijk, PTG. 1991. Intern verslag nr 20.

[2]: Woestijne, W.R. van de.
Voorschriftenbundel analyse-methoden gedroogd gewas.
Naaldwijk, PTG. 1990.

[3]: Manual of the microwave digestion system, model MDS-81D.
Indian Trail, NC, CEM-corporation. 1985.

BIJLAGE 1

Fig 1: De invloed van verschillende zuur-sulfaatoplossingen op de kwaliteit van de ijklijn

Fig 2: De invloed van verschillende mengreagens op de kwaliteit van de ijklijn

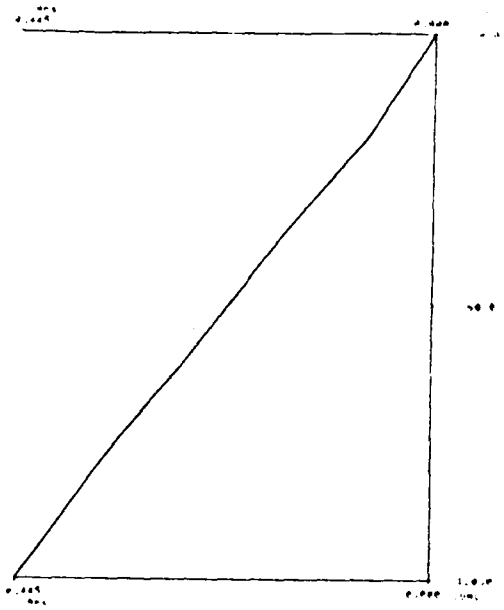
Fig 3: IJklijnen in 0,1 M zoutzuur en 0,1 M zoutzuur/0,5 M salpeterzuur

Fig 4: IJklijnen met verschillende zuur-sulfaatoplossingen

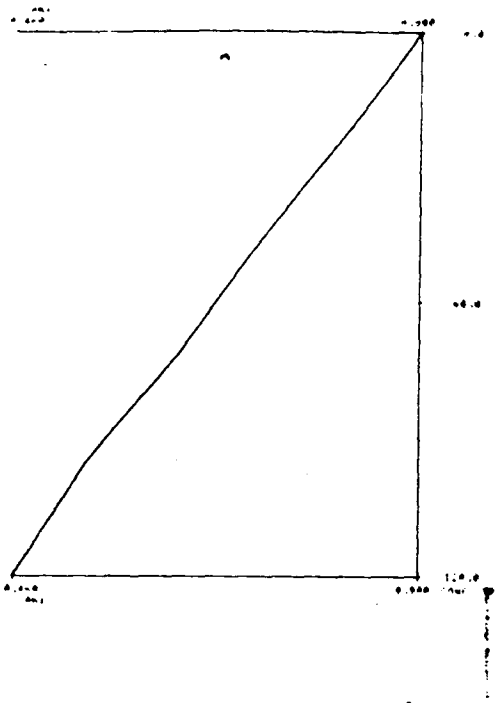
Fig 5: Grafische weergave van de detectiegrens van de totaal-zwavelbepaling in gewas

Fig 6: Grafische weergave van de relatie tussen de oude en de nieuwe methode voor de bepaling van het totaal-zwavel-gehalte in gewas

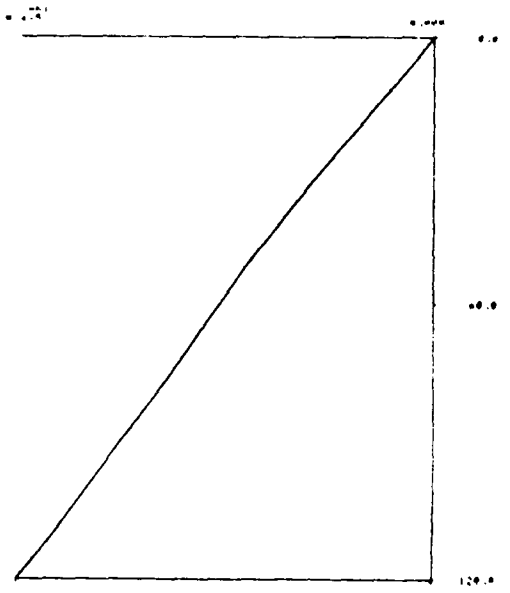
Fig 1: De invloed van verschillende zuur-sulfaat oplossingen op de kwaliteit van de ijklijn



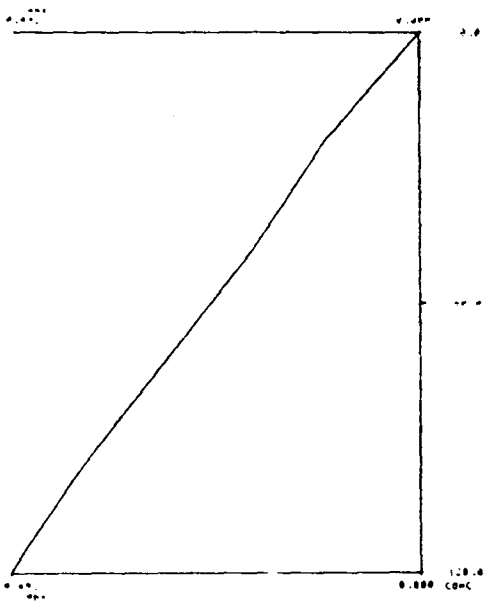
0,5 M HNO_3 / 0,1 M HCl
0,019 mM SO_4^{2-}



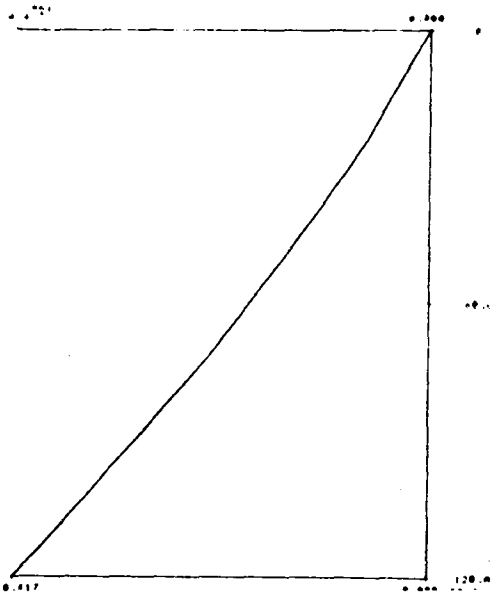
0,5 M HNO_3 / 0,1 M HCl
0,038 mM SO_4^{2-}



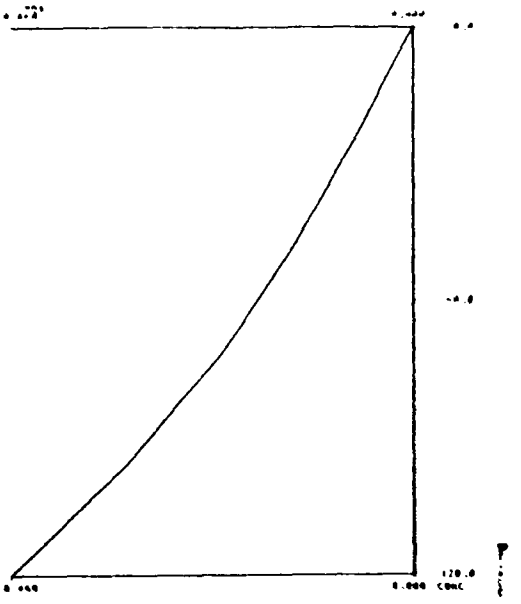
0,5 M HNO_3 / 0,1 M HCl
0,075 mM SO_4^{2-}



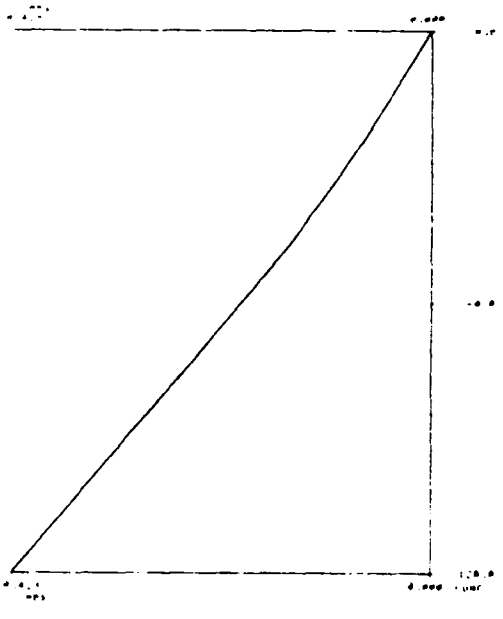
0,5 M HNO_3 / 0,1 M HCl
0,150 mM SO_4^{2-}



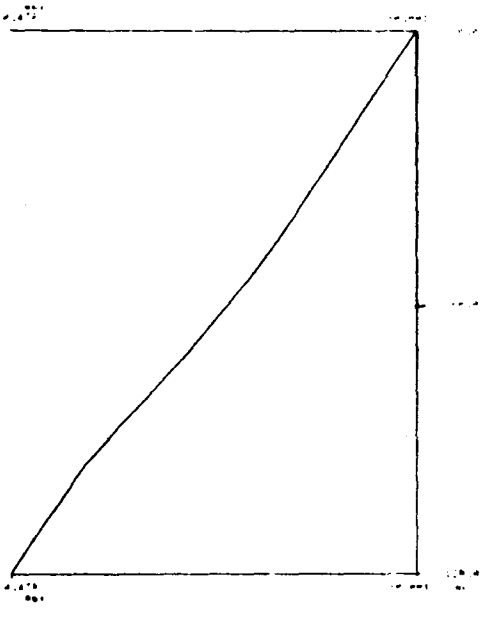
0,125 M HNO_3 / 0,025 M HCl
0,019 mM SO_4^{2-}



0,125 M HNO_3 / 0,025 M HCl
0,038 mM SO_4^{2-}

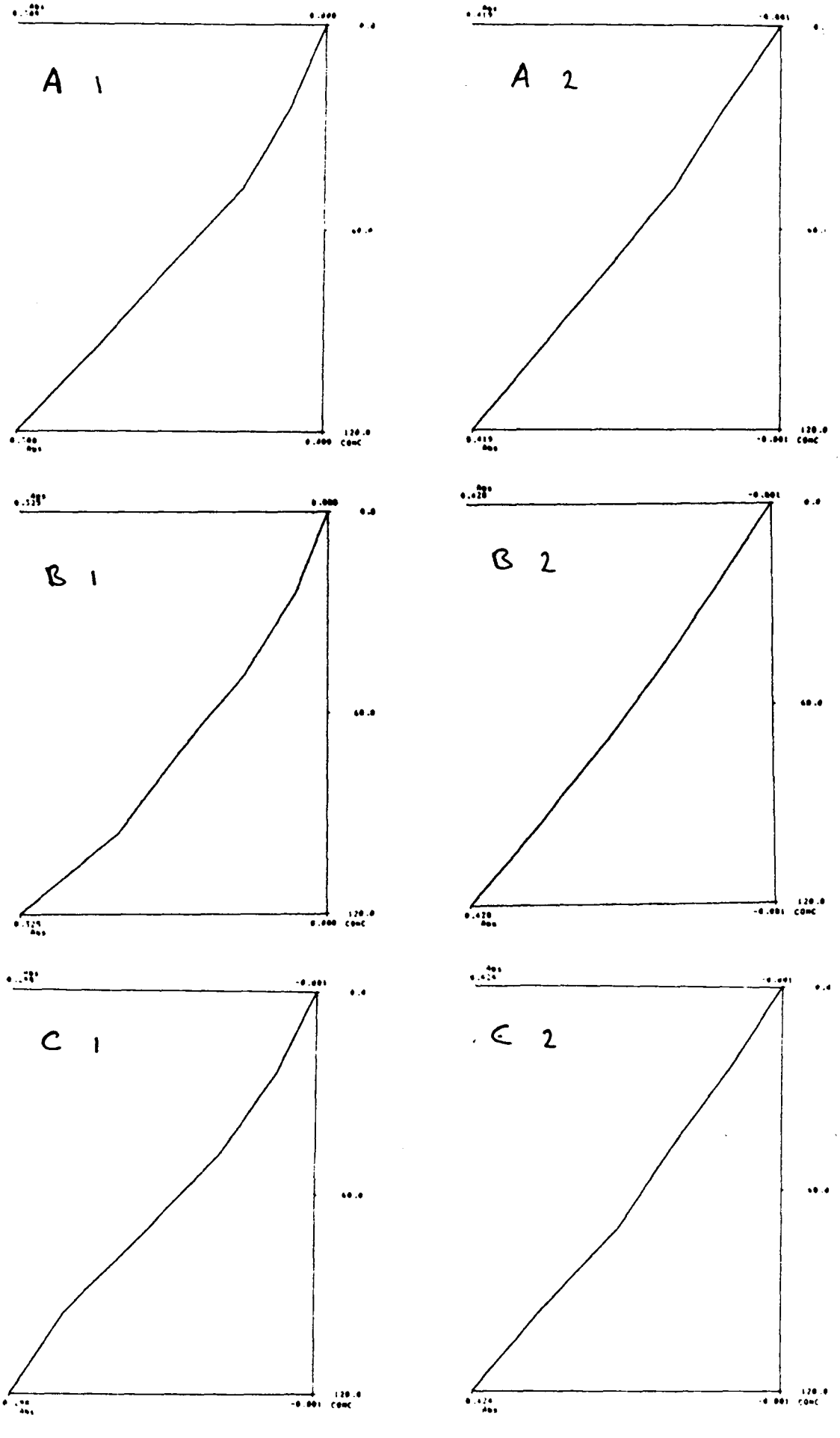


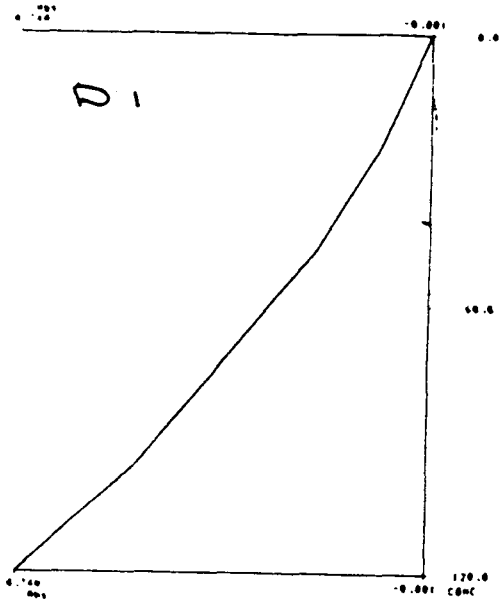
0,125 M HNO_3 / 0,025 M HCl
0,075 mM SO_4^{2-}

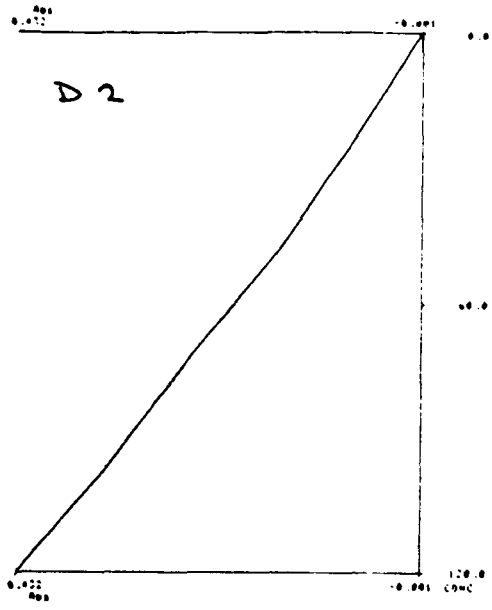


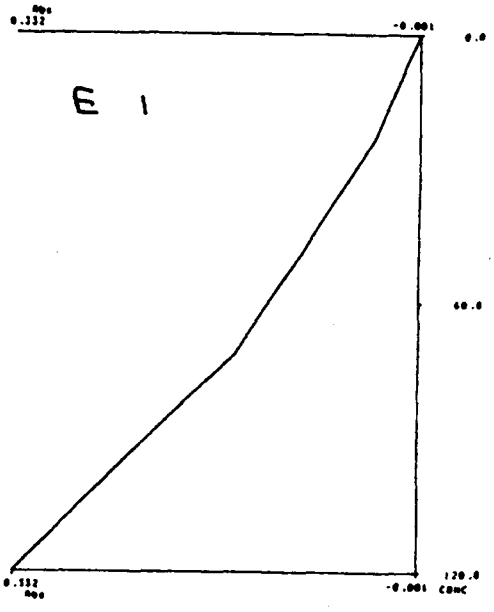
0,125 M HNO_3 / 0,025 M HCl
0,150 mM SO_4^{2-}

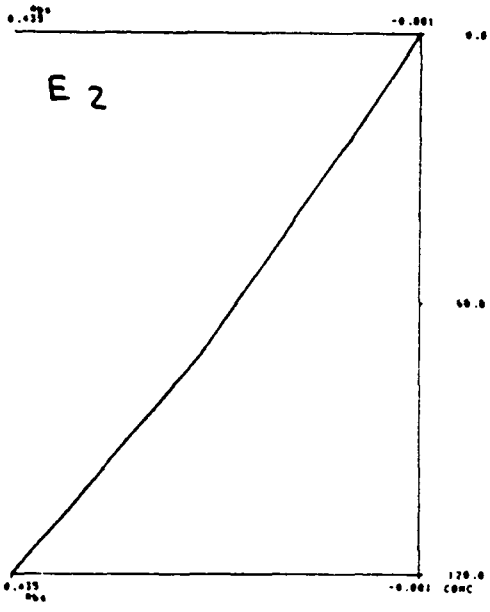
Fig 2: De invloed van verschillende mengreagens op de kwaliteit van de ijklijn

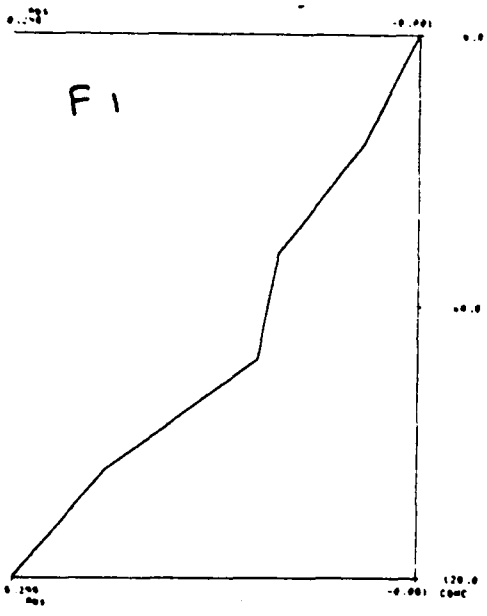



D 1


D 2


E 1


E 2


F 1

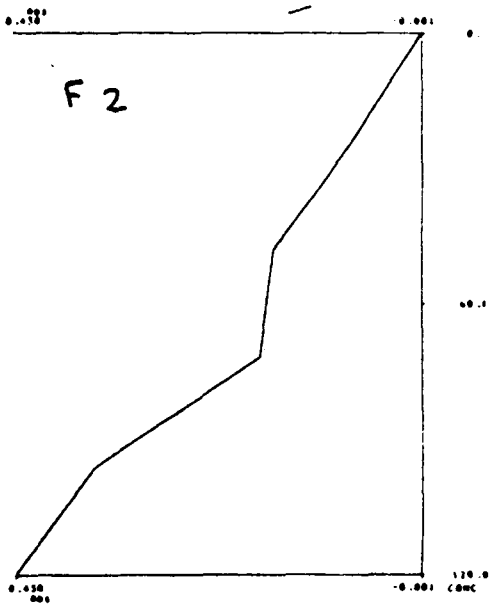
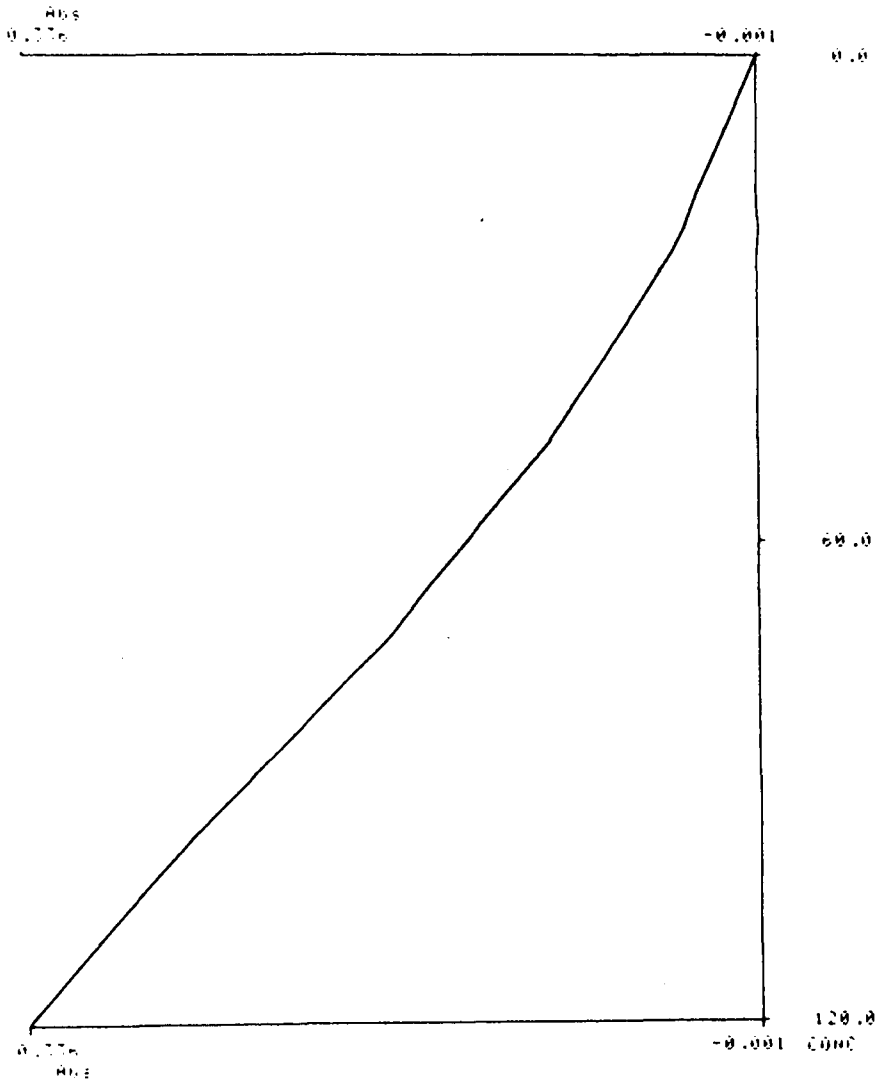
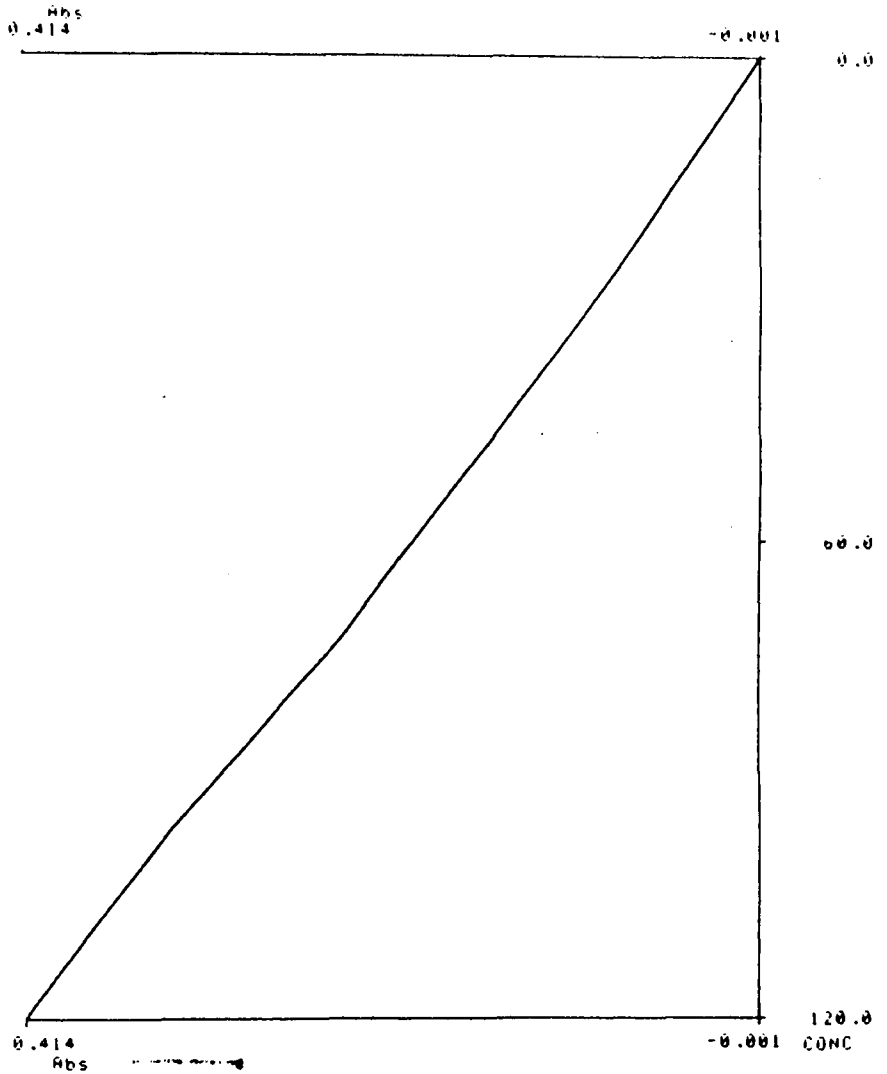

F 2

Fig 3: IJklijnen in 0,1 M zoutzuur en 0,1 M zoutzuur/0,5 M salpeterzuur



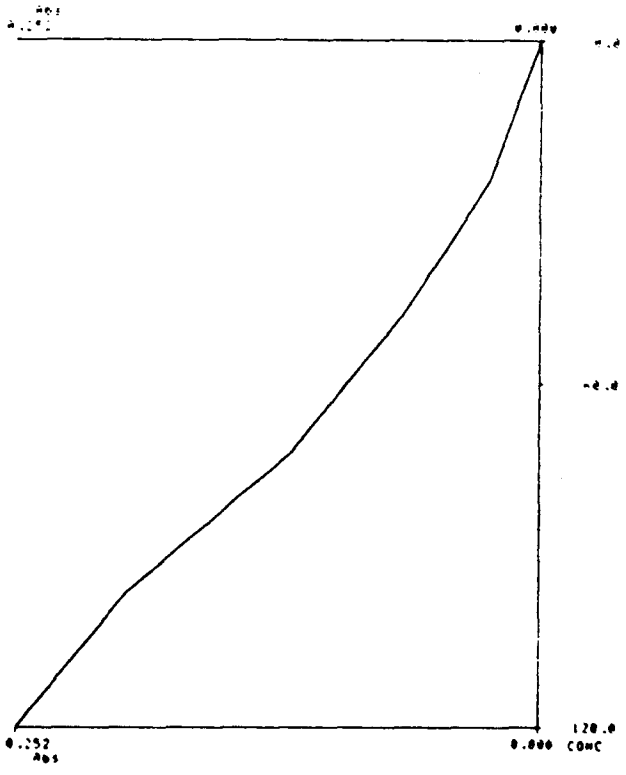
yklijn in 2 M HCl.



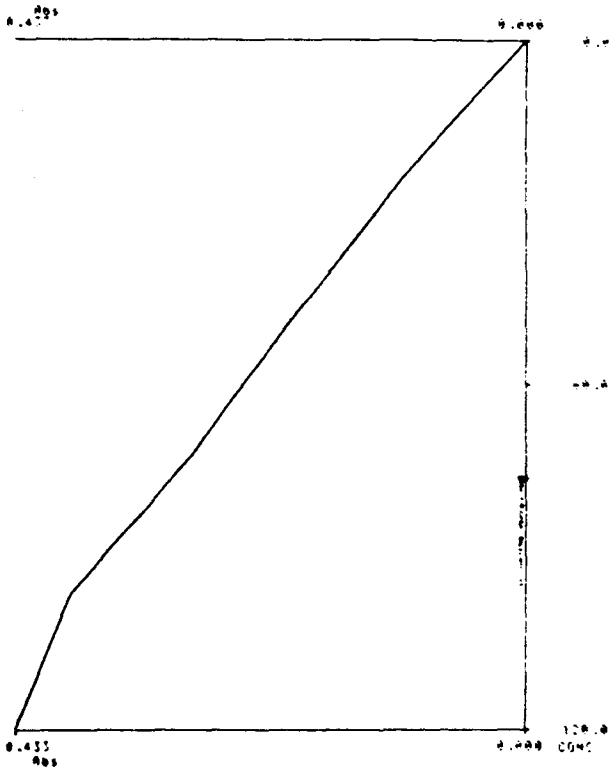
yklijn in 0,5 M HNO3 / 0,1 M HCl

bijlage 1

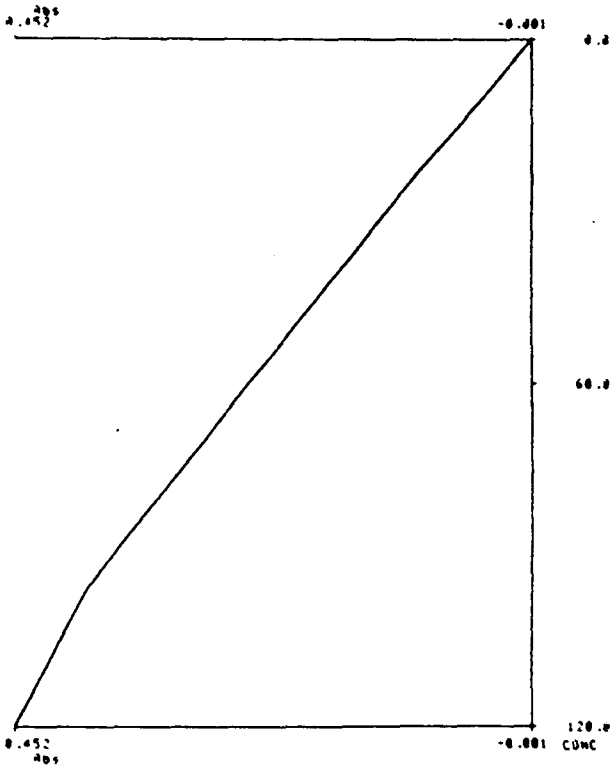
Fig 4: IJklijnen met verschillende zuur-sulfaat oplossingen



0,5 M HCl
0,075 mM SO_4^{2-}



0,5 M HNO_3
0,075 mM SO_4^{2-}



0,5 M HNO_3 / 0,1 M HCl
0,075 mM SO_4^{2-}

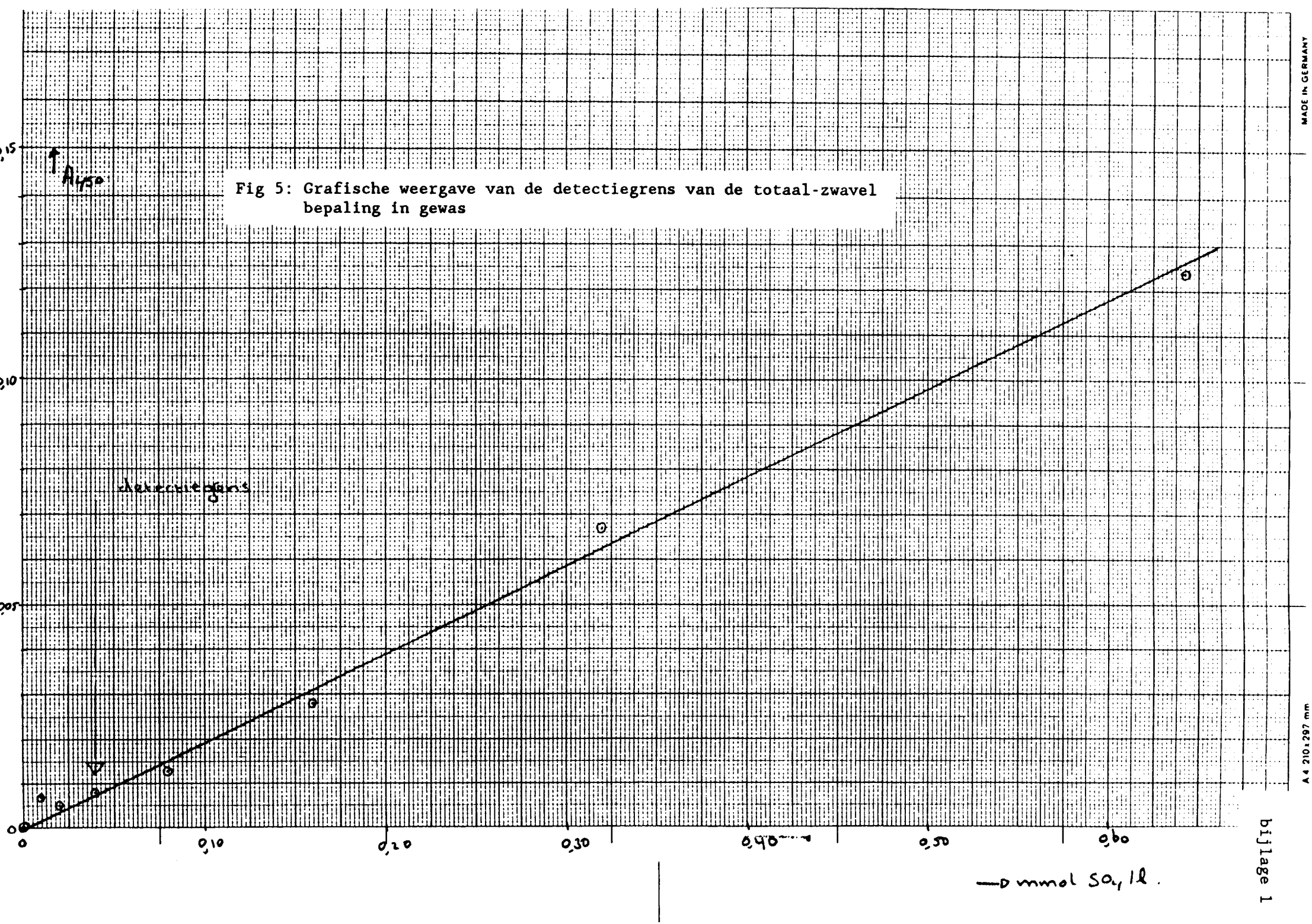
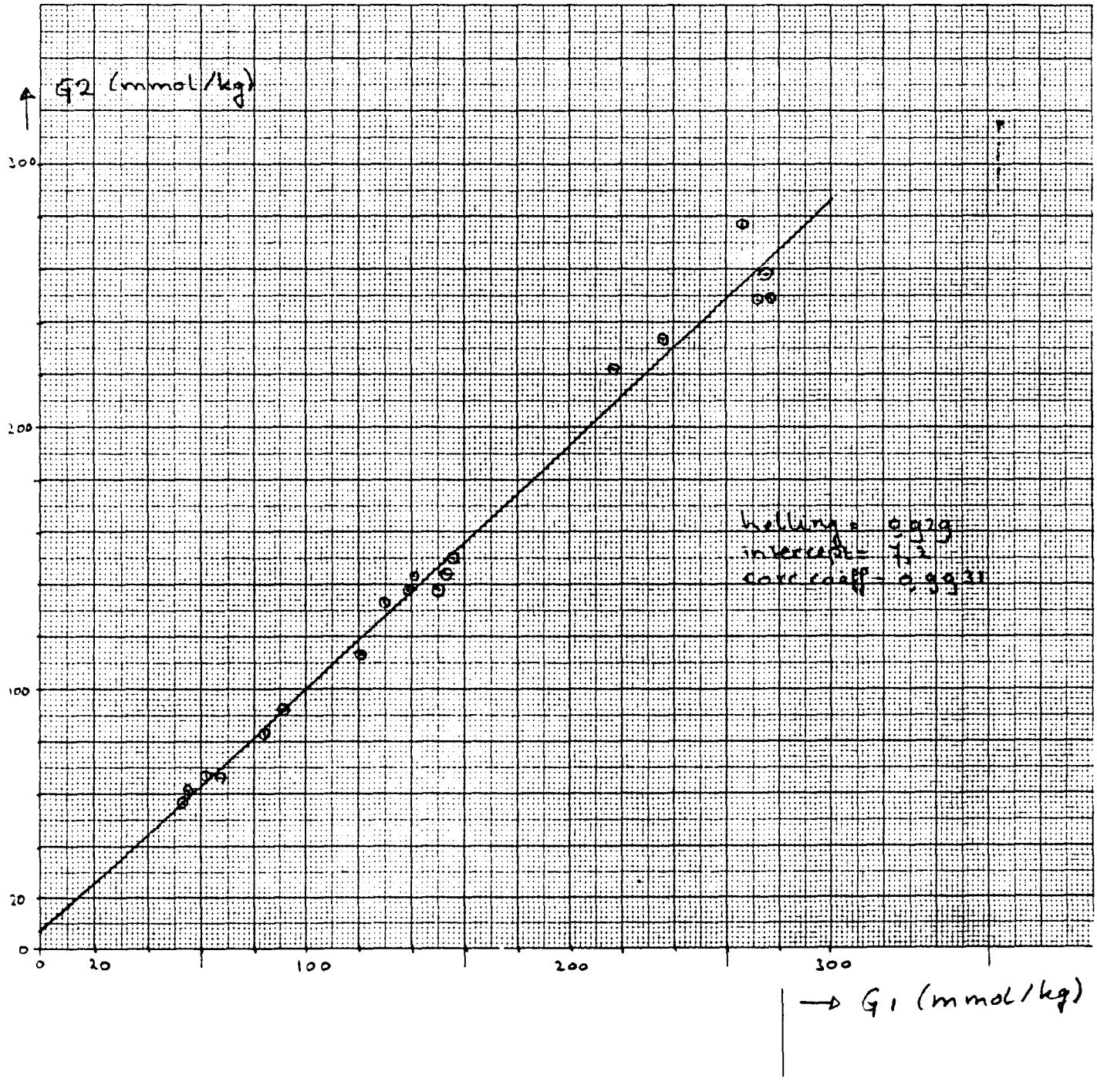


Fig 5: Grafische weergave van de detectiegrens van de totaal-zwavel bepaling in gewas

bijlage 1

Fig 6: Grafische weergave van de relatie tussen de oude en de nieuwe methode voor de bepaling van het totaal-zwavel-gehalte in gewas



BIJLAGE 2

WAARNEMINGEN VAN ALLE GEDANE EXPERIMENTEN

Alle waarden die in deze tabellen zijn opgenomen zijn uitgedrukt in mmol totaal-zwavel per kg stoofdroog gewas.

Gem = gemiddelde waarde
VC = variatiecoëfficiënt, uitgedrukt in procenten als het quotiënt van het gemiddelde en de standaarddeviatie

Ad 3.1.2

Resultaten droge verassing:

nr	lab-nr	1	2	3	gem	VC
1	1	142	130	144	139	5,5
2	2	165	146	158	156	6,1
3	3	54	54	52	53	2,2
4	6	68	66	66	67	1,7
5	10	85	85	82	84	2,1
6	11	271	251	275	266	4,8
7	12	225	218	208	217	3,9
8	19	123	116	124	121	3,6
9	8502	263	237	249	250	5,2
10	8602	152	147	150	150	1,7

Resultaten microgolf-destructie:

nr	lab-nr	1	2	3	gem	VC
1	1	124	119	134	126	6,1
2	2	143	136	143	141	2,9
3	3	42	37	39	39	6,4
4	6	54	51	53	53	2,9
5	10	73	68	69	70	3,8
6	11	234	234	246	238	2,9
7	12	224	211	227	221	3,9
8	19	77	70	79	75	6,3
9	8502	248	247	255	250	1,7
10	8602	135	130	135	133	2,2

Ad 3.2.2

Resultaten droge verassing:

nr	lab-nr	1	2	3	gem	VC
1	1	142	130	144	139	5,5
2	2	165	146	158	156	6,1
3	3	54	54	52	53	2,2
4	5	64	64	59	62	4,6
5	6	68	66	66	67	1,7
6	8	56	53	57	55	3,8
7	9	303	251	276	277	9,4
8	10	85	85	82	84	2,1
9	11	271	251	275	266	4,8
10	12	225	218	208	217	3,9
11	13	136	129	125	130	4,3
12	14	266	215	226	236	11,4
13	15	306	254	265	275	10,0
14	16	158	150	151	153	2,8
15	18	151	136	137	141	5,9
16	19	123	116	124	121	3,6
17	20	99	87	86	91	8,0
18	8502	296	266	253	272	8,1
19	8602	152	147	150	150	1,7

Resultaten microgolf-destructie:

nr	lab-nr	1	2	3	gem	VC
1	1	117	117	121	118	2,0
2	2	136	131	134	134	1,9
3	3	28	28	33	30	9,7
4	5	36	29	34	33	10,9
5	6	41	44	45	43	4,8
6	8	27	25	35	29	18,2
7	9	216	221	220	219	1,2
8	10	65	66	62	64	3,2
9	11	222	231	234	232	4,5
10	12	217	217	220	218	0,8
11	13	104	100	96	100	4,0
12	14	190	178	183	184	3,3
13	15	230	215	224	223	3,4
14	16	113	110	110	111	1,6
15	18	101	94	103	99	4,8
16	19	74	69	78	74	6,1
17	20	94	89	95	93	3,5
18	8502	247	252	239	246	2,7
19	8602	132	133	136	134	1,6

Resultaten totaal-zwavel microgolf-destructie:

nr	lab-nr	1	2	3	gem	VC
1	1	93	103		98	7,2
2	2	111	136		124	14,3
3	3	14	11		13	17,0
4	5	9	11	8	9	16,4
5	6	14	18		16	17,7
6	8	27	5	13	15	74,2
7	9	240	237	231	236	1,9
8	10	27	38		33	23,9
9	11	271	269		270	0,5
10	12	237	236		237	0,3
11	13	71	71	88	77	12,8
12	14	216	224	222	221	1,9
13	15	248	250	248	249	0,5
14	16	79	89	105	91	14,4
15	18	92	101	95	96	4,8
16	19	38	53		46	23,3
17	20	41	27	61	43	39,7
18	8502	274	267	260	267	2,6
19	8602	119	121		120	1,2

Ad 4.5

Resultaten droge verassing, oude methode:

nr	lab-nr	1	2	3	gem	VC
1	1	142	130	144	139	5,5
2	2	165	146	158	156	6,1
3	3	54	54	52	53	2,2
4	5	64	64	59	62	4,6
5	6	68	66	66	67	1,7
6	8	56	53	57	55	3,8
7	9	303	251	276	277	9,4
8	10	85	85	82	84	2,1
9	11	271	251	275	266	4,8
10	12	225	218	208	217	3,9
11	13	136	129	125	130	4,3
12	14	266	215	226	236	11,4
13	15	306	254	265	275	10,0
14	16	158	150	151	153	2,8
15	18	151	136	137	141	5,9
16	19	123	116	124	121	3,6
17	20	99	87	86	91	8,0
18	8502	296	266	253	272	8,1
19	8602	152	147	150	150	1,7

Resultaten droge verassing, nieuwe methode:

nr	lab-nr	1	2	3	gem	VC
1	1	136	140	137	138	1,5
2	2	148	146	157	150	3,9
3	3	54	56	61	57	6,3
4	5	68	66	67	67	1,5
5	6	64	65	70	66	4,8
6	8	60	59	63	61	3,4
7	9	260	242	244	249	4,0
8	10	82	82	86	83	2,8
9	11	292	280	260	277	5,8
10	12	219	224	224	222	1,3
11	13	137	132	129	133	3,0
12	14	240	224	235	233	3,5
13	15	267	249	258	258	3,5
14	16	148	141	143	144	2,5
15	18	145	141	142	143	1,5
16	19	108	110	122	113	6,7
17	20	93	84	100	92	8,7
18	8502	246	245	252	248	1,5
19	8602	128	138	148	138	7,2

BIJLAGE 3

1. Onderwerp

Dit voorschrift beschrijft een methode voor de bepaling van het totaal-zwavelgehalte van gedroogd gewas met behulp van turbidimetrie.

2. Principe

Door ontsluiting van het gewas met behulp van het microgolf destructie systeem worden alle zwavelverbindingen omgezet naar sulfaat. Sulfaat wordt spectrofotometrisch bepaald als troebeling van bariumsulfaat bij een golflengte van 450 nm. Om de oppervlaktespanning van de vaste deeltjes te verlagen wordt tween 80 toegevoegd.

3. Reagentia

Salpeterzuur, 65 % geconcentreerd pa.

Zoutzuur, 37 % geconcentreerd pa.

Mengreagens.
- Los 8,0 g bariumchloride pa. op in 80 ml water. Voeg hieraan 20 ml tween 80 toe en meng goed. Dit reagens ca. 2 uur voor gebruik maken.

Standaardreeks:
- Pipetteer 0,00 - 0,50 - 1,50 - 2,50 - 3,50 ml hoofdstandaard sulfaat in maatkolfjes van 100 ml.
  Voeg aan elk van de standaarden 3,5 ml salpeterzuur 65 % en 0,8 ml zoutzuur 37 % toe en vul aan met water.
  Dit komt overeen met 0,00 - 0,25 - 0,75 - 1,25 - 1,75 mM sulfaat.
  De gehalten van de standaarden omgerekend naar mmol/kg luchtdroog gewas geeft 0 - 50 - 150 - 250 - 350 mmol/kg.

Zuur-sulfaatoplossing.
- Meng 1,5 ml hoofdstandaardoplossing sulfaat, 35 ml salpeterzuur 65 % en 8 ml zoutzuur 37 % en verdun tot 1,00 l met water.

4. Apparatuur

Spectrofotometer en dataprocessor Hitachi 150-20.

5. Werkwijze

- Behandel de monsters volgens voorschrift XX02-2.13.
- Pipetteer 2 ml van de standaarden en monsters in reageerbuizen. (Maak twee ijklijnen).
- Voeg 4 ml zuur-sulfaatoplossing en 1 ml mengreagens toe en meng.
- Meet na een half uur de absorbanties. (Deze zijn dan ca. 1 uur stabiel.)

6. Berekening

$$x = \frac{(A-B) * F * y * 1000 * Vf}{I} = 200 * (A-B) * Vf$$

x = gehalte totaal-zwavel in het gewas in mmol/kg stoofdroog gewas
A = gehalte sulfaat in de monsteroplossing in mmol/l.
B = gehalte sulfaat in de blanco in mmol/l.
F = verdunningsfactor (= 1)
y = totaal volume monsteroplossing in l (= 0,100 l)
I = inweeg monster in g (= 0,500 g)
Vf = correctiefactor voor het vochtgehalte van het monster

- De resultaten corrigeren voor het vochtgehalte.
- De gehalten opgeven in gehele getallen.

BIJLAGE 4

DESTRUCTIE VOORSCHRIFT VOOR TOTAAL-ZWAVEL BEPALING.

Digestion Procedure.

1. Leaves are washed with acid detergent solution (5), dried for 12 hours at 85°C, and the dried foliage is ground to a 1.0 mm mesh fineness.

2. A 0.50 gram sample is placed in each of twelve 120mL digestion vessels and 10 mL OF HNO_3 is added to each vessel and swirled to cover all the plant material with acid.

3. The mixture of HNO_3 and plant material reacts in the uncovered vessel in a vented hood for 30 minutes.

4. H_2O_2 (2.5 mL) is added to the mixture and again swirled.

5. The mixture reacts until a frothy head forms and collapses (approximately 20 minutes) or fills 75% of the digestion vessel.

6. Cap the vessels at 16.3 mN pressure, place the capped vessels in the carousel and place the individual vent tubes from the vessel to the carousel reservoir.

7. The full carousel is fitted on the turntable, then the turntable and exhaust fan are started.

8. The oven is programmed to microwave the vessels at 95% power for 27 minutes.

9. After the power phase is completed the vessels are cooled at 0% power for 20 minutes in the oven with exhaust fan and carousel operating.

10. The carousel is removed from the oven and placed upon an ice bath in a vented hood for 20 minutes.

11. The individual tubes are vented by pressing the cap at the intersection with it's vent tube.

12. Loosen the cap with the capping machine and remove the cap under the vented hood. If a large amount of gas is present, the vessel has not been cooled enough.

13. Distilled water (35.5 mL) is added to the vessel in a manner to rinse down the inside of the vessel and cap.

14. A clean plastic straw is used to stir the mixture for 5 seconds.

15. Place the sample in a storage container or directly into the test tube for analysis.

Wijziging van het ovenprogramma:

Tijd (min)	Vermogen
5	30
Vaatjes ontluchten	
5	30
3	0
5	50
3	0
5	60
3	0
5	70

Wijzigingen in de bepalingsmethode van bijlage 3:

3. Reagentia

Standaardreeks:
- Pipetteer 0,00 - 1,20 - 2,40 - 3,60 - 4,80 - 6,00 ml hoofdstandaard sulfaat in maatkolfjes van 100,0 ml. Voeg aan elk van de standaarden 8,8 ml salpeterzuur 65 % toe.
  Dit komt overeen met 0 - 120 - 240 - 360 - 480 - 600 mmol totaal zwavel per kg luchtdroog gewas.

5. Werkwijze

- Voorbehandeling volgens voorschrift van bijlage 3.
- Voor de meetoplossing bij elkaar voegen:
  - 1 ml standaard/monster
  - 4 ml zuur-sulfaat oplossing
  - 1 ml mengreagens
- Voor de eigen kleur bepaling bij elkaar voegen:
  - 1 ml standaard/monster
  - 4 ml zuur-sulfaat oplossing
  - 1 ml water
- De absorbanties meten ten opzichte van demiwater.
- Voor de bepaling van de totaal zwavel gehalten in mmol/kg de metingen van de monsters, verminderd met de eigen kleur metingen, aflezen van een ijklijn, waarin de absorbantie is uitgezet tegen het totaal zwavel gehalte in mmol/kg.

6. Berekening

$x = 200 * (A-B) * Vf$

2.07. DROGE VERASSING VAN GEWAS MET MAGNESIUMNITRAAT

2.07.1. Onderwerp.

Dit voorschrift beschrijft een droge verassing van gedroogde gewas-monsters met behulp van magnesiumnitraat.

2.07.2. Toepassing.

Dit voorschrift is van toepassing op alle soorten gedroogde gewas-monsters. In de verkregen oplossing wordt totaal-zwavel bepaald.

2.07.3. Principe.

Het monster wordt verast bij 600° Celcius. Om verlies van zwavel te te voorkomen wordt magnesiumnitraat toegevoegd. De as wordt opgenomen in zoutzuur, waardoor zwavel als sulfaat in oplossing gaat.

2.07.4. Reagentia.

Magnesiumnitraatoplossing.
- los 50 g magnesiumnitraat pa. op in 50 ml water.

Zoutzuur, 2 mol/l.
- verdun 160 ml zoutzuur 37 % geconc. pa. tot 1 liter met water.

2.07.5. Apparatuur.

Moffeloven Carbolite ESF.

Porceleinen kroesjes.

Centrifuge Heraeus Christ Labofuge GL.

Centrifugebuizen 25 ml.

2.07.6. Werkwijze.

- Weeg 0,100 g luchtdroog gewas af in een porceleinen kroesje.
- Voeg 1,00 ml magnesiumnitraatoplossing toe, laat 20 minuten staan en zorg ervoor dat al het gewas bevochtigd is.
- Plaats de kroesjes in een tot 200° Celcius voorverwarmde moffeloven en verhoog de temperatuur tot 600° Celcius.
- Haal de kroesjes uit de oven en laat afkoelen.
- Voeg 10 ml 2 mol/l zoutzuur toe en schenk de inhoud van het kroesje over in een centrifugebuis.
- Centrifugeer 15 minuten bij 5000 toeren.
- De oplossing direct gebruiken voor de bepaling van het totaal-zwavel gehalte (3.18.).

geschreven door : V.M.J. Arkesteijn	onderwerp : Mg-veras.
versie : 1	datum : 19-10-1992
voor akkoord :	pagina : 1 van 1

3.18. TOTAAL-ZWAVELBEPALING IN GEWAS

3.18.1. Onderwerp.

Dit voorschrift beschrijft een methode voor de bepaling van het totaal-zwavelgehalte van gedroogd gewas met behulp van turbidimetrie.

3.18.2. Toepassing.

Dit voorschrift is van toepassing op alle soorten gedroogde gewas-monsters. In het algemeen kunnen totaal-zwavelgehaltes vanaf 4 mmol/kg luchtdroog gewas bepaald worden.

3.18.3. Principe.

Door verassing met magnesiumnitraat van het gewasmonster worden de zwavelverbindingen omgezet tot sulfaat en in oplossing gebracht door opnemen van de as in zoutzuur. Sulfaat wordt spectrofotometrisch bepaald als troebeling van bariumsulfaat bij een golflengte van 450 nm. Tween 80 wordt toegevoegd om het neerslag in zwevende toestand te houden.

3.18.4. Reagentia.

Mengreagens.
- los 8,0 g bariumchloride pa. op in 80 ml water, voeg 20 ml tween 80 toe en meng goed, dit reagens ca. 1 uur voor gebruik maken. (eventueel licht verwarmen, niet koken!)

Zoutzuur, 2 mol/l.
- verdun 160 ml zoutzuur 37 % geconcentreerd pa. met water tot 1 liter.

Hoofdstandaardoplossing sulfaat, 50 mmol/l SO_4.

Standaardreeks : 0,0 - 0,6 - 1,2 - 1,8 - 2,4 - 3,0 mmol/l sulfaat
- de reeks als volgt bereiden :

0,0 mmol/l SO_4	: 0,00 ml hoofdstandaardoplossing	pipetteren in maatkolf 100 ml
0,6 mmol/l SO_4	: 1,20 ml	idem
1,2 mmol/l SO_4	: 2,40 ml	idem
1,8 mmol/l SO_4	: 3,60 ml	idem
2,4 mmol/l SO_4	: 4,80 ml	idem
3,0 mmol/l SO_4	: 6,00 ml	idem

voeg aan elk van de standaarden 16 ml zoutzuur 37 % toe en vul aan tot 100,0 ml met water.

Salpeterzuur-sulfaatoplossing.
- voeg 35 ml salpeterzuur 65 % geconcentreerd pa. en 1,5 ml hoofdstandaardoplossing sulfaat toe aan 500 ml water en vul aan tot 1 l met water.

De gehalten van de standaarden omgerekend naar mmol/kg droog gewas, geeft :

- 0,0 mmol/l sulfaat = 0 mmol totaal-zwavel per kg droog gewas
- 0,6 mmol/l sulfaat = 60 mmol totaal-zwavel per kg droog gewas
- 1,2 mmol/l sulfaat = 120 mmol totaal-zwavel per kg droog gewas
- 1,8 mmol/l sulfaat = 180 mmol totaal-zwavel per kg droog gewas
- 2,4 mmol/l sulfaat = 240 mmol totaal-zwavel per kg droog gewas
- 3,0 mmol/l sulfaat = 300 mmol totaal-zwavel per kg droog gewas

3.18.5. Apparatuur.

Spectrofotometer en dataprocessor Hitachi 150-20.
- waarmee bij een golflengte van 450 nm de absorptie gemeten kan worden.

3.18.6. Werkwijze.

3.18.6. a. voorbehandeling monsters.

- Behandel de monsters voor volgens voorschrift 2.07.
- Pipetteer 1 ml van de standaarden en monsters in reageerbuizen (twee ijklijnen maken).
- Voeg 4 ml salpeterzuur-sulfaat oplossing en 1 ml mengreagens toe en meng goed.
- Meet na een half uur de absorpties (deze zijn dan ca. 1 uur stabiel)
- Verdun, indien bij de meting het sulfaatgehalte van de monster-oplossingen hoger blijkt te zijn dan de hoogste standaard, de monsteroplossingen eerst met 2 mol/l zoutzuur.

3.18.6. b. meetmethode.

- Volg het bedieningsvoorschrift van de spectrofotometer.
- Selecteer het programma S-totaal-XX02.
- Meet de standaarden (eerste ijklijn).
- Meet de monsters.
- Meet ter controle van de standaarden de tweede ijklijn, als deze meer dan 10 % verschilt met de meting van de eerste ijklijn, opnieuw de standaarden en monsters inzetten en meten.
- De resultaten zijn uitgedrukt in mmol/kg luchtdroog gewas.

3.18.7. **Berekening.**

$$x = \frac{(A-B) * F * y * 1000 * Vf}{I} = 100 * (A-B) * Vf$$

x = gehalte totaal-zwavel in het gewas in mmol/kg stoofdroog gewas
A = gehalte sulfaat in de monsteroplossing in mmol/l.
B = gehalte sulfaat in de blanco in mmol/l.
F = verdunningsfactor (= 1)
y = totaal volume monsteroplossing in l (= 0,010 l)
I = inweeg monster in g (= 0,100 g)
Vf = correctiefactor voor het vochtgehalte van het monster

- De resultaten alleen corrigeren voor het vochtgehalte en eventuele verdunningen.
- De gehaltes opgeven in gehele getallen.