

cb

PROEFSTATION VOOR TUINBOUW
ONDER GLAS TE NAALDWIJK

Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk

A
2
A
40

PROEFSTATION VOOR TUINBOUW ONDER GLAS TE NAALDWIJK

Bepaling van aluminium in gewas met vlam-AAS

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

April 1992

Intern verslag nr 51

224 3604

INHOUDSOPGAVE

Pagina

	Samenvatting	1
1.	Inleiding	2
2.	Meetcondities AAS	2
2.1.	Standaard meetcondities	2
2.2.	Optimale golflengte en spectrale bandbreedte	2
2.3.	Vlamconditie	3
2.4.	Branderhoogte	3
2.5.	IJkcurve en gevoeligheid	4
2.6.	Directe concentratiemeting	4
2.7.	Detectiegrens	4
3.	Onderzoek	6
3.1.	De destructie	6
3.2.	Concentraties in mmol/kg	6
3.3.	Bepaling van het aluminiumgehalte in gedroogd gewas	6
4.	Conclusie	8
	Literatuur	9
	Figuren	10
	Bijlage	13

SAMENVATTING

Onderzoek is verricht naar een bepalingmethode voor aluminium in gedroogd gewas. Reden om tot dit onderzoek over te gaan was het feit dat aluminium niet bepaald kon worden in het microwave-destruaat. Voor de bepaling van aluminium in gewas werd nog de (oude) Schaumlöffel-destructie gebruikt.

In het kader van het onderzoek is een bepalingmethode met vlam-AAS ontwikkeld. Tevens zijn drie bepalingmethoden met elkaar vergeleken: Dit was allereerst de nieuwe AAS-methode (bijlage 1) in combinatie met de Schaumlöffel-A destructie [3]. De Schaumlöffel-A destructie wordt ook gebruikt voor de bepaling van koper, zodat op deze manier twee bepalingen met één destructie uitgevoerd zouden kunnen worden. De tweede bepalingmethode was de oorspronkelijke methode met het eriochroom-cyaninerood-complex (ECR) en de Schaumlöffel-destructie [3]. Ook is gebruik gemaakt van een combinatie van deze twee methoden: De ECR-bepalingmethode in combinatie met de Schaumlöffel-A destructie.

Uit het onderzoek is gebleken dat de derde methode niet toepasbaar blijkt te zijn: De resultaten zijn incorrect als gevolg van het ontstaan van miskleuring. Deze wordt veroorzaakt door de lage pH van de Schaumlöffel-A destruat.

Hoewel de AAS-methode minder gevoelig is dan de ECR-methode, is de eerste methode voldoende effectief en betrouwbaar om de oorspronkelijke methode te vervangen. Alle resultaten, verkregen met de AAS-methode, kwamen goed overeen met de resultaten, verkregen met de ECR-methode. Bovendien is de AAS-methode sneller dan de ECR-methode.

1. INLEIDING

Voor het bepalen van aluminium in gedroogd gewas werd voorheen gebruik gemaakt van de Schaumlöffel-destructie in combinatie met een spectrofotometrische bepalingsmethode met eriochroomcyanine-rood (ECR). Bij invoering van de microwave-destructie bleek aluminium echter niet via deze manier te bepalen. Oorzaak hiervan is hoogstwaarschijnlijk dat in dit destruaat het aluminium te veel gemaskeerd blijft in de matrix; ECR is niet in staat aluminium uit deze matrix vrij te maken en te binden. Met behulp van vlam-Atomaire Absorptie Spectrometrie (vlam-AAS) zou het wellicht wel mogelijk zijn om aluminium uit deze matrix vrij te maken. Bij onderzoek is gebleken dat de ECR-methode gevoeliger is dan de AAS-methode, maar tevens veel omslachtiger. Bovendien ontstaat bij een lage pH een miskleuring. Het microwave-destruaat heeft een te kleine inzetverhouding om aluminium met vlam-AAS te kunnen bepalen.

In dit verslag is het onderzoek omschreven naar een destructiemethode met een voldoende hoge inzetverhouding en waarbij aluminium goed uit de matrix wordt vrijgemaakt. Tevens zijn de optimale meetcondities voor aluminium vastgelegd met vlam-AAS. Ter vergelijking en mogelijkheid voor het bepalen van aluminium in gedroogd gewas is ook de ECR-methode toegepast na een destructie met een grotere inzetverhouding.

2. MEETCONDITIES AAS

2.1. Standaard meetcondities

Door de fabrikant zijn voor aluminium de volgende meetcondities en gevoeligheid opgegeven:

Golflengte: 309,3 nm
Spectrale bandbreedte: 0,7 nm
Vlamtype: Lachgas-acetyleen
Lampstroom: 25 mA
Gevoeligheid: 1,1 mg Al/l
Detectiegrens: 0,03 mg Al/l

2.2. Optimale golflengte en spectrale bandbreedte

Bij verschillende spectrale bandbreedtes (0,2, 0,7 en 2,0 nm) blijken na scanning tussen 301 en 311 nm twee aluminiumlijnen duidelijk en goed gescheiden zichtbaar te zijn. Deze lijnen hebben een golflengte van respectievelijk 308,3 nm en 309,3 nm. De laatste lijn is het sterkst en zal bijgevolg voor de bepaling gebruikt worden. Het optimum van de spectraallijn komt overeen met een waarde van 309.3 nm op de display van het AAS-apparaat.

Bij de verschillende spectrale bandbreedtes is de signaal-ruisverhouding nagegaan door de absorptie van aluminiumstandaarden met verschillende concentraties 50 maal te meten bij een minimale integratietijd van 0,2

seconden. De hierbij gevonden standaardafwijkingen (sd) van het signaal zijn een maat voor de hoeveelheid ruis, welke is uitgedrukt in procenten als het quotient van de standaardafwijking en de gemiddelde absorptantie.

Bandbreedte:			0,2			0,7			2,0		
c	A _{gem}	sd	ruis	A _{gem}	sd	ruis	A _{gem}	sd	ruis		
mg/l	*1000	*1000	%	*1000	*1000	%	*1000	*1000	%		
2,5	14	0,7	5,0	13	0,7	5,4	9	0,6	6,7		
5	28	0,8	2,9	26	0,8	3,1	17	0,6	3,5		
10	55	1,1	2,0	51	1,1	2,2	34	0,8	2,4		
25	132	2,6	2,0	124	2,0	1,6	85	1,4	1,6		
50	252	4,4	1,7	236	4,0	1,7	160	3,1	1,9		
100	456	7,6	1,7	426	5,7	1,3	295	3,4	1,2		
150	624	9,0	1,4	583	6,7	1,1	411	4,7	1,1		
200	749	7,9	1,1	697	7,6	1,1	504	6,7	1,3		
250	830	6,3	0,8	777	4,5	0,6	578	4,9	0,8		
gem	314	4,1	2,1	293	3,4	2,0	209	2,7	2,3		

Tabel 1: De signaal-ruisverhouding van aluminiumstandaardoplossingen bij verschillende spectrale bandbreedtes.

Het ruispercentage is het kleinst bij een spectrale bandbreedte van 0,7 nm, zodat deze bandbreedte aangehouden wordt in het voorschrift.

2.3. Vlamconditie

Bij de bepaling van aluminium kan uitsluitend gebruik gemaakt worden van een acetyleen-lachgas vlam, waarvan de temperatuur hoog genoeg is om aluminium te atomiseren. De invloed van de acetyleen-lachgas verhouding op het signaal is nagegaan en weergegeven in figuur 1. Uit deze figuur blijkt dat bij een acetyleenflow van 34 eenheden de maximale absorptantie wordt bereikt. In het algemeen kan gesteld worden dat bij een acetyleenflow tussen 30 en 40 een goed signaal verkregen wordt. Hierbij is het wenselijk om een zo laag mogelijke flow te kiezen, daar bij een lagere acetyleenflow de kans op koolafzetting op de brander kleiner is. Op deze manier kan verstoring van de meting worden vermeden.

2.4. Branderhoogte

De invloed van de branderhoogte op de absorptantie van drie standaardoplossingen (10, 50 en 200 mg Al/l) bij een acetyleen/lachgas verhouding van 34/20 is te zien in figuur 2. Uit deze figuur blijkt dat de absorptantie maximaal is bij een branderhoogte van 5,5. Dit komt overeen met een meetpunt in de vlam dat ongeveer 10 mm boven de branderopening ligt.

2.5. IJkcurve en gevoeligheid

De ijkcurve is weergegeven in figuur 3 en gemeten bij onderstaande condities.

Golflengte: 309,3 nm
Spectrale bandbreedte: 0,7 nm
Vlamconditie: Acetyleen/lachgas = 34/20 eenheden
Branderhoogte: 5,5
Lampstroom: 25 mA
Integratietijd: 5 s

De gevoeligheid wordt berekend volgens onderstaande formule [1]:

$$S = c * 0,0044 / A \quad (1)$$

met:

S = gevoeligheid (mg Al/l)

c = aluminiumconcentratie (mg/l)

A = gemeten absorptantie bij concentratie c

In het lineaire gedeelte van de ijklijn komt dit neer op een gevoeligheid van 0,83 mg Al/l. Dit is gunstiger dan de opgegeven gevoeligheid van 1,1 mg Al/l.

2.6. Directe concentratiemeting

De ijklijn is lineair tot ongeveer 100 mg Al/l. De aluminiumconcentratie in tuinbouwkundige gewasmonsters is echter veelal lager dan 50 mg Al/l. Gekozen is hierom voor een lineaire calibratie met twee standaarden:

S1: 20 mg Al/l

S2: 50 mg Al/l

2.7. Detectiegrens

Voor het vaststellen van de detectiegrens van de AAS-meetmethode zijn acht standaardoplossingen 20 maal gemeten. De onderlinge concentratieverhouding tussen de standaarden bedroeg steeds 1:2. Tussen elke standaard is een blanco gemeten. De gemiddelde waarden van de blanco's zijn van de metingen afgetrokken. De gemeten waarden moeten in overeenstemming zijn met de 1:2 concentratieverhouding. Wanneer dit niet het geval is, dienen hogere concentraties gekozen te worden.

De detectiegrens wordt vastgesteld volgens onderstaande formule [1]:

$$DL = c_{st} * sd * 2 / c_g \quad (2)$$

met:

DL = detectiegrens (mg Al/l)

sd = standaardafwijking

c_{st} = concentratie standaardoplossing (mg Al/l)

c_g = gemeten concentratie (mg Al/l)

Naast de detectiegrens is ook de variatiecoëfficiënt (VC) van de meetwaarde berekend volgens:

$$VC = c_g / sd * 100 \% \quad (3)$$

De variatiecoëfficiënt geeft een indruk van de betrouwbaarheid van de meetwaarden.

c_{st}	c_g	sd	DL	VC
0,05	0,07	0,0286	0,038	38
0,10	0,11	0,0338	0,057	28
0,20	0,21	0,0348	0,066	16
0,40	0,41	0,0380	0,074	9,2
0,80	0,81	0,0406	0,080	5,0
1,60	1,60	0,0482	0,096	3,0
3,20	3,18	0,0823	0,165	2,6
6,40	6,34	0,1103	0,223	1,7

0,068 gemiddeld

Tabel 2: Gemeten detectiegrens van aluminiumbepaling in gewas.

Uit de tabel blijkt dat vanaf 0,10 mg Al/l de gemeten waarden evenredig aan de concentraties op beginnen te lopen. Dit houdt in dat 0,05 mg Al/l onder de detectiegrens ligt. De detectiegrens kan gesteld worden op 0,10 mg Al/l. Voor betrouwbaarder metingen wordt een ondergrens van 0,20 mg Al/l gehanteerd. Gezien de destructiemethode, welke besproken zal worden in hoofdstuk 3, zullen echter gehalten beneden 1,5 mg Al/l niet meer betrouwbaar gemeten kunnen worden. Dit komt overeen met ongeveer 1,0 mmol Al/kg luchtdroog gewas.

3. ONDERZOEK

Het zoeken naar een geschikte destructiemethode en het testen van de in hoofdstuk 2 ontwikkelde bepalingmethode van het aluminiumgehalte in gedroogd gewas.

3.1. De destructie

Wanneer we gebruik willen maken van de AAS-bepalingmethode, is een destructiemethode nodig met een voldoende hoge inzetverhouding. De normale Schaumlöffel-destructie [3] is hierbij niet bruikbaar, vanwege de vrij lage inzetverhouding (1:100). Een hogere inzetverhouding heeft de Schaumlöffel-A destructie [3], welke ook voor de koperbepaling toegepast wordt. Deze is een variant op de Schaumlöffel-destructie en heeft een inzetverhouding van 1:20. De aluminiumconcentratie in de meetoplossing is hierdoor 5 maal zo hoog zodat bepaling met de AAS-methode wel mogelijk is. Tevens heeft deze ontwikkeling als voordeel dat de aluminiumbepaling qua destructie gecombineerd kan worden met de koperbepaling.

3.2. Concentraties in mmol/kg

Daar alle resultaten overgedragen worden in mmol/kg, is het AAS-apparaat zo ingesteld dat deze gehalten direct zijn af te lezen. Gecalibreerd wordt dan als volgt:

AZ: 0 mg Al/l; 0,00 mmol Al/kg
S1: 20 mg Al/l; 14,82 mmol Al/kg
S2: 50 mg Al/l; 37,06 mmol Al/kg

De integratietijd is vastgesteld op 10 seconden om een grotere nauwkeurigheid van de meetwaarde te bewerkstelligen.

3.3. Bepaling van het aluminiumgehalte in gedroogd gewas

Om een indruk te krijgen van de betrouwbaarheid van de onderzochte bepaling en om een indruk te geven van de resultaten van de ECR-methode, zijn de volgende resultaten vergeleken met referentiewaarden (G_{ref}) [2]:

1. AAS-methode met Schaumlöffel-A destruaat (G_A)
2. ECR-methode met Schaumlöffel-A destruaat (G_E^A)
3. ECR-methode met Schaumlöffel destruaat (G_O)

De monsters die voor dit onderzoek gebruikt zijn, zijn afkomstig van het uitwisselingsprogramma 'International plant-analytical exchange' (IPE) [2].

Beschrijving monsters:

nr	IPE-nr	Gewas
1	962	Tarwe (stro)
2	964	Spinazie
3	966	Lucerne
4	761	Pijnboom (naalden)
5	723	Mais (plant)
6	684	Tarwe (graan)
7	899	Kool (blad)
8	968	Mais (stengel)
9	903	Tuinboon
10	967	Banaan (schil)
8502	830	Tomaat (blad) (Standaardmonster PTG)
8602	861	Komkommer (blad) (Standaardmonster PTG)

nr	G _{ref}	G _{A,1}	G _{A,2}	G _{E,1}	G _{E,2}	G _{O,1}	G _{O,2}
1	0,92	1,07	1,08	0,61	0,51	1,37	1,15
2	19,53	18,50	17,89	4,46	8,00	23,26	22,86
3	10,93	10,75	11,07	0,56	2,80	12,83	12,21
4	15,94	16,81	17,78	6,91	6,13	16,53	16,67
5	2,15	2,22	2,19	0,68	0,58	2,12	2,99
6	0,41	0,30	0,34	0,48	0,18	0,36	0,71
7	7,78	9,74	10,74	4,40	4,22	11,12	10,52
8	7,82	8,66	9,25	2,76	0,83	10,14	7,81
9	0,99	0,82	0,73	0,23	0,31	-- ,*)	1,15
10	2,41	2,36	2,37	0,51	0,68	2,29	2,07
8502	3,96	3,18	3,51	0,73	0,68	4,06	3,55
8602	12,30	8,73	9,65	4,93	4,01	11,87	9,55

Tabel 3: Vergelijking van aluminiumgehalten verkregen met de drie verschillende methoden met de referentiewaarden.

*) Het Al-gehalte in dit monster was te laag om een goed meetresultaat te verkrijgen.

Uit bovenstaande tabel kan vastgesteld worden dat de resultaten van de oorspronkelijke methode maar bij twee monsters (4 en 8602) beter met de referentiewaarden overeenkomen dan de resultaten van de AAS-methode.

De resultaten van de ECR-methode in combinatie met de Schaumlöffel-A destructie zijn grotendeels incorrect. Oorzaak hiervan is de miskleuring die ontstaat bij de meetoplossingen als gevolg van de lage pH van de Schaumlöffel-A destructaten.

4. CONCLUSIE

Uit voorgaande bespreking kan geconcludeerd worden dat de ECR-methode in combinatie met de Schaumlöffel-A destructie niet werkt: De resultaten komen niet overeen met de referentiewaarden.

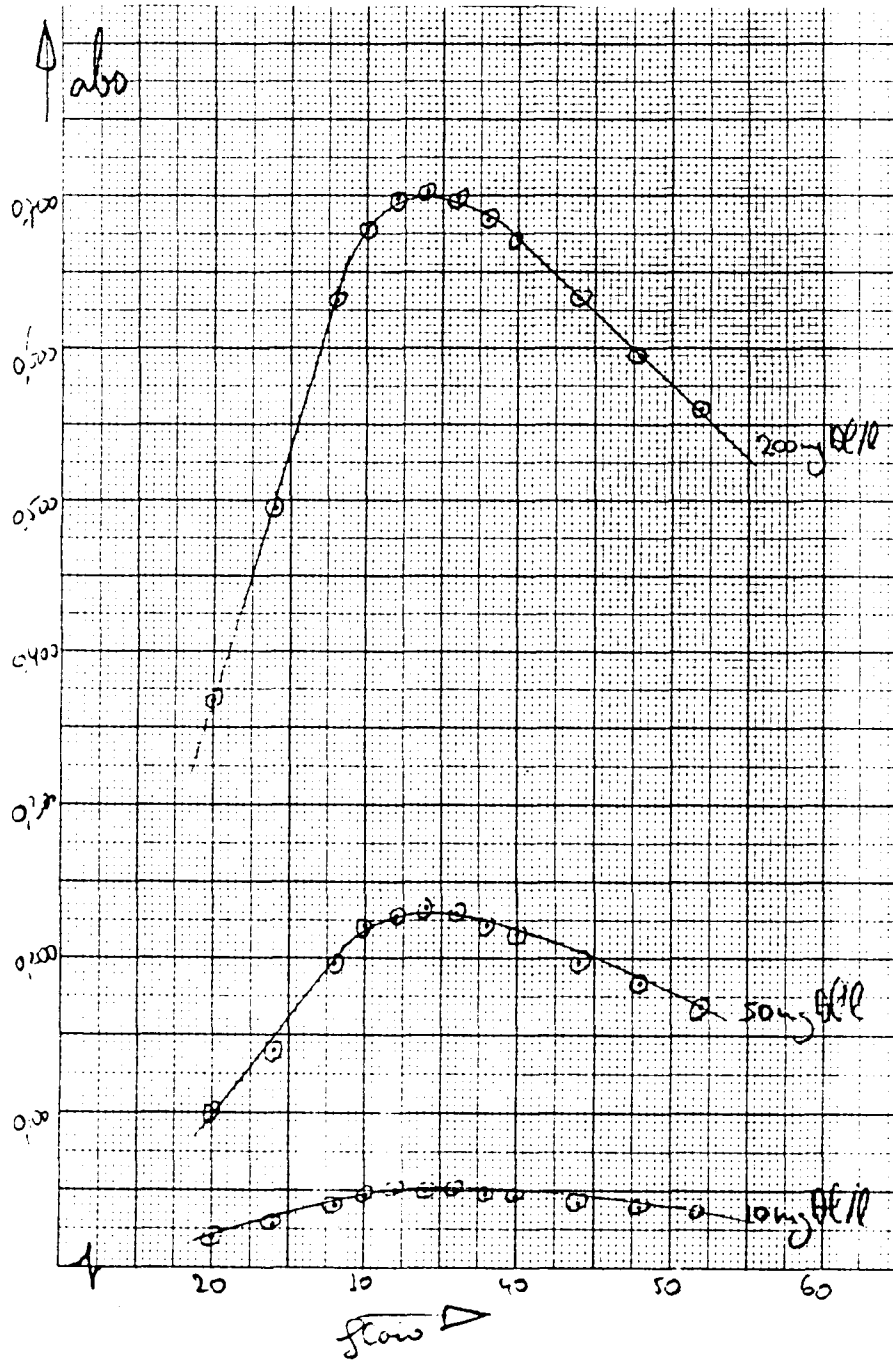
Wanneer de oorspronkelijke methode vergeleken wordt met de AAS-methode, kan geconcludeerd worden dat de AAS-methode qua betrouwbaarheid en nauwkeurigheid niet onderdoet voor de oorspronkelijke methode. De AAS-methode is als nieuwe methode voor de bepaling van het aluminiumgehalte in gedroogd gewas goed toepasbaar.

Literatuur

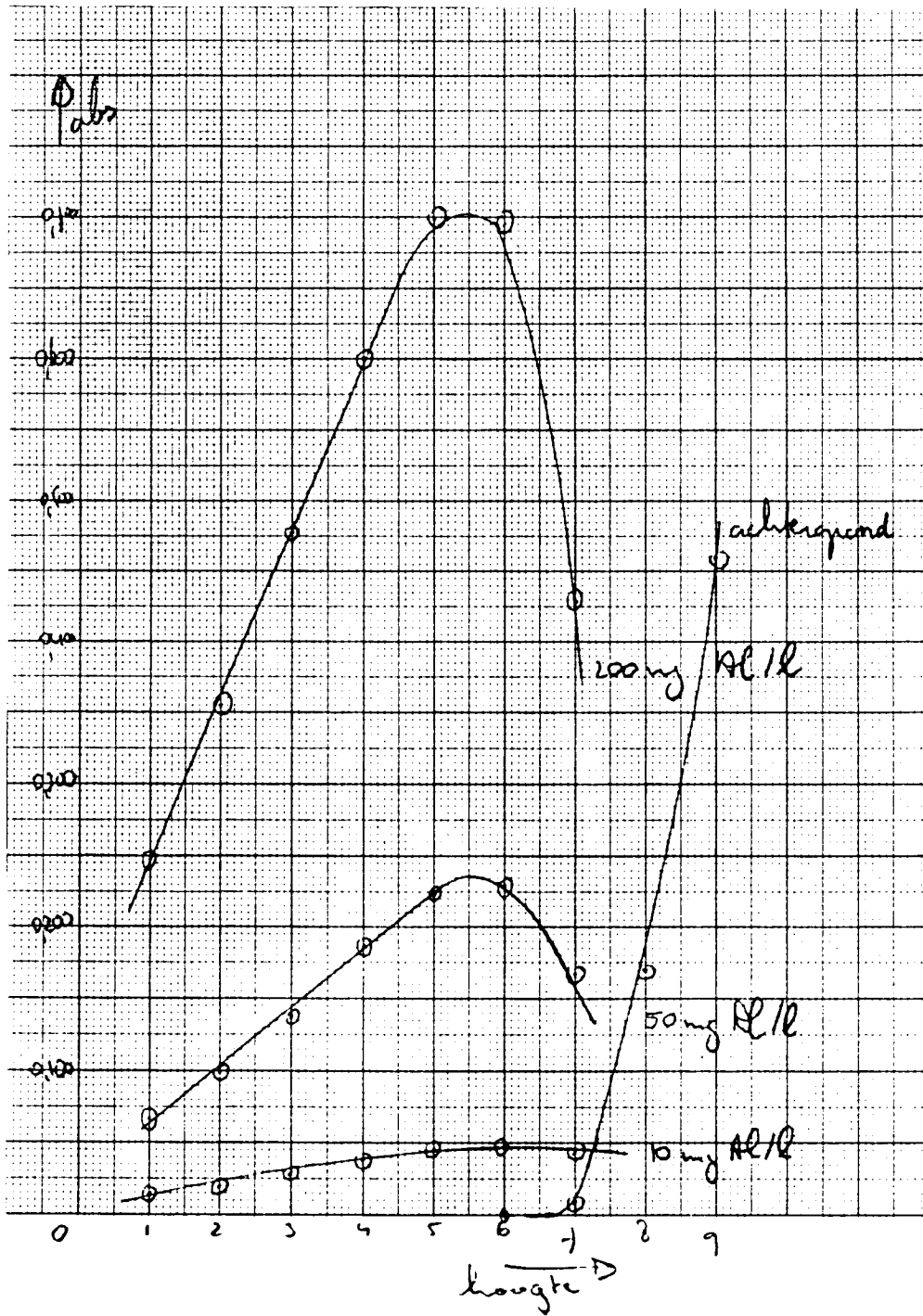
- [1] Analytical methods for atomic absorption spectrometry
'General information', hoofdstuk 8. Perkin-Elmer. 1980.
- [2] Houba, V.J.G., J. Uittenbogaard en A.M. de Lange-Harmse.
Chemical composition of various plant species (1980-1990).
Report of IPE-program.
Department of soil science and plant nutrition, Wageningen, The
Netherlands. 1991.
- [3] Woestijne, W.R. van de
Voorschriftenbundel analysemethoden gedroogd gewas. PTG. 1990.

Bijlage 1: Aluminiumbepaling in gewas met vlam-AAS
V.M.J. Arkesteijn
08/04/1992

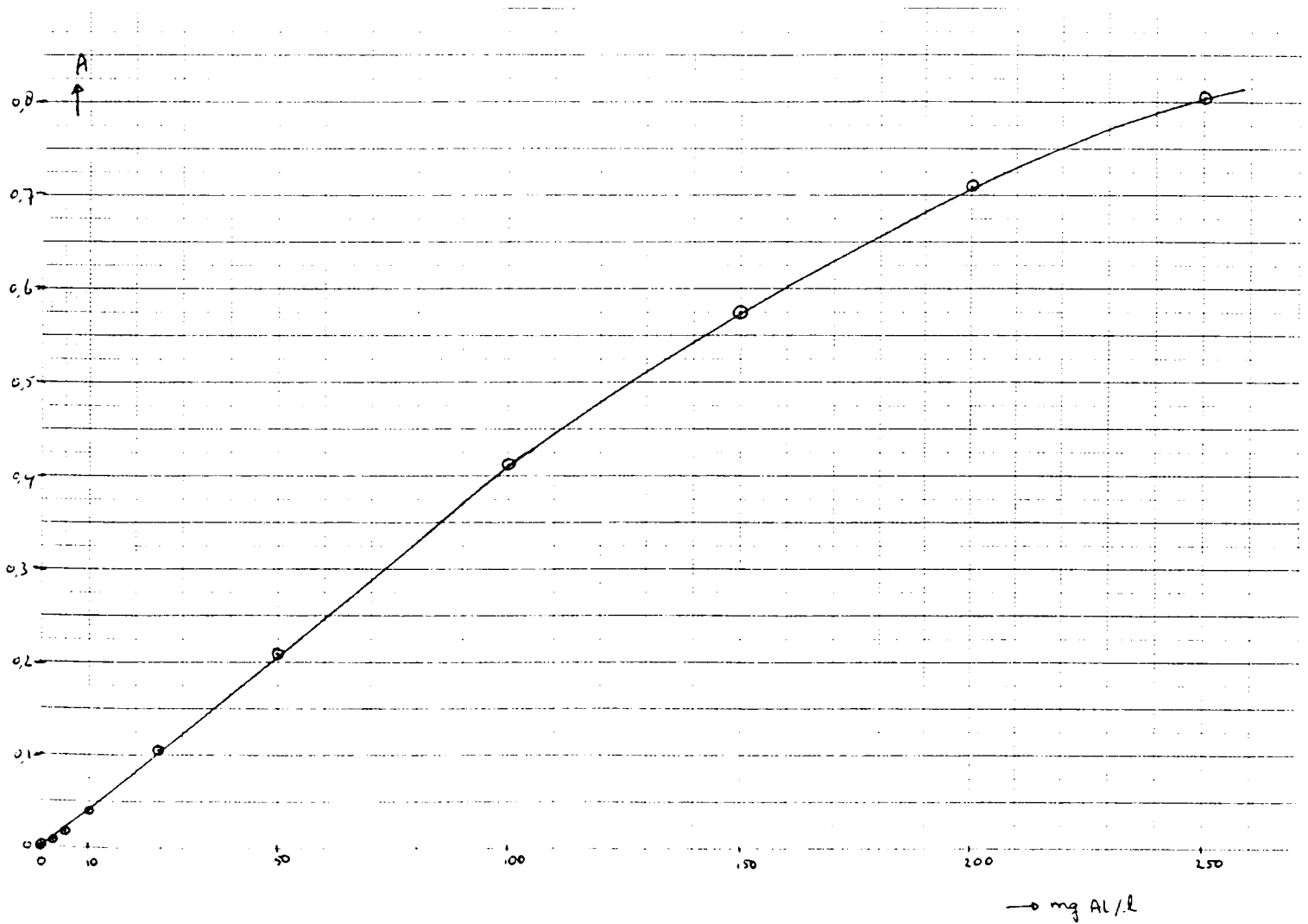
Figuur 1: De invloed van de acetyleenflow op de absorptie van drie standaarden bij een vaste lachgasflow van 20 eenheden.



Figuur 2: De invloed van de branderhoogte op de absorptie van drie standaarden bij een acetyleen/lachgasverhouding van 34/20.



Figuur 3: IJkcurve van aluminium, gemeten onder de standaardcondities, vermeld op blz 3.



3.01.a. ALUMINIUMBEPALING IN GEWAS MET VLAM-AAS

3.01.1. Onderwerp.

Dit voorschrift beschrijft een methode voor de bepaling van het aluminiumgehalte van gedroogd gewas met behulp van Atomaire Absorptie Spectrometrie.

3.01.2. Toepassing.

Dit voorschrift is van toepassing op alle soorten gedroogde gewasmonsters. In het algemeen kunnen aluminiumgehaltenes vanaf 1 mmol/kg luchtdroog gewas bepaald worden.

3.01.3. Principe.

Door ontsluiting van het gewasmonster volgens een aangepaste Schaumlöffelmethode wordt aluminium in oplossing gebracht. Aluminium wordt bepaald door middel van Atomaire Absorptie Spectrometrie bij een golflengte van 309,3 nm. Als excitatiebron wordt een reducerende lachgas-acetyleen vlam toegepast.

3.01.4. Reagentia.

Zwavelzuur, 96 % geconcentreerd pa.

Zwavelzuur, 1 mol/l

- Voeg 56 ml zwavelzuur 96 % pa. toe aan 600 ml water, goed mengen, af laten koelen en aanvullen met water tot 1 l.

Hoofdstandaardoplossing 1000 mg Al/l

Standaardreeks : 0,00 - 20,0- 50,0 mg/l aluminium

- deze reeks als volgt bereiden :

0,00 mg/l : 0,00 ml hoofdstandaardoplossing doseren in maatkolf
100 ml

20,0 mg/l : 2,00 ml idem

50,0 mg/l : 5,00 ml idem

Voeg aan elk van de standaarden 5,8 ml zwavelzuur 96 % geconcentreerd toe en vul, na afkoelen, aan tot 100,0 ml met water.

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

AZ = 0,00 mg/l aluminium = 0,00 mmol aluminium per kg droog gewas

St1 = 20,0 mg/l aluminium = 14,82 mmol aluminium per kg droog gewas

St2 = 50,0 mg/l aluminium = 37,06 mmol aluminium per kg droog gewas

3.01.5. Apparatuur.

Atomaire absorptie spectrometer Perkin Elmer 5000.

- bij een golflengte van 309,3 nm de absorbantie meten met een reducerende lachgas-acetyleenvlam en de 5 cm brander.

3.01.6. Werkwijze.

3.01.6. a. Voorbehandeling monsters.

- Monsters voorbereiden volgens voorschrift 2.03.
- Gebruik de destrukaten onverdund.
- Verdun, indien bij de meting het aluminiumgehalte van de destrukaten hoger blijkt te zijn dan dat van de hoogste standaard, de destrukaten met 1 mol/l zwavelzuur.

3.01.6. b. Meetmethode.

- Volg het bedieningsvoorschrift van de AA-Spectrometer.
- Voer van de magneetkaart de aluminiumbepaling (Al-XX02) in.
- Installeer de 5 cm brander.
- Stel de branderhoogte in op 5,5.
- Optimaliseer de acetyleenflow met de hoogste standaard. (De vlam is blauw met een rode veer van ongeveer 1 cm.)
- Optimaliseer de horizontale branderstand met de hoogste standaard.
- Zet de uitlezing op nul met de blanco (AZ).
- Verstuij de standaarden en voer ze in.
- Meet de monsters.
- Controleer om de 10 monsters de metingen met minstens één standaard. Wanneer deze meting meer dan 10 % scheidt met de calibratiewaarde, dan opnieuw calibreren.
- Meet ter controle alle standaarden. Als deze meer dan 10 % verschillen met de calibratie, dan opnieuw de standaarden invoeren en de monsters meten volgens bovenstaande procedure.
- De resultaten zijn uitgedrukt in mmol/kg luchtdroog gewas.
- Wanneer er op de brander koolafzetting ontstaat, de vlam onmiddellijk doven, de brander schoonmaken en de metingen opnieuw beginnen met de standaarden.

3.01.7. Berekening.

De gevonden Al-gehalten zijn uitgedrukt in mmol/kg in stoofdroog gewas volgens de volgende formule :

$$x = \frac{(A-B) * F * y * 1000 * Vf}{I * Mw} = 0,741 * (A-B) * Vf$$

x = gehalte aluminium in het gewasmonster in mmol/kg stoofdroog gewas

A = gehalte aluminium in de monsteroplossing in mg/l

B = gehalte aluminium in de blanco in mg/l

F = verdunningsfactor (= 1)

y = totaal volume monsteroplossing in l (= 0,050 l)

I = inweeg monster in g (= 2,500 g)

Mw = molgewicht aluminium in g/mol (= 26,98 g/mol)

Vf = correctiefactor voor het vochtgehalte van het monster

- De resultaten alleen corrigeren voor het vochtgehalte en eventuele verdunningen.
- De gehalten opgeven in 2 decimalen.