

A
2
E
23

Proefstation voor Bloemisterij en Glasgroente
Vestiging Naaldwijk
Postbus 8, 2670 AA Naaldwijk
Tel. 0174-636700, fax 0174-636835

VALIDATIE BORIUMBEPALING IN WATER EN WATERIGE EXTRACTEN MET BEHULP VAN EEN SEGMENTED FLOW AUTOANALYSESYSTEEM

Project 2.501

C.W. van Elderen
V.M.J. Korpel-Arkesteijn
Naaldwijk, oktober 1999



Intern verslag 211

2203242

INHOUD

SAMENVATTING	5
1. INLEIDING	7
2. VALIDATIE - ONDERZOEK	8
2.1 Herkomst van de methode	8
2.2 Bepalingsgrens	8
2.3 Lineair werkgebied en gevoeligheid	9
2.4 Nauwkeurigheid	9
2.5 Vergelijking methoden	11
3. CONCLUSIE	13
LITERATUUR	14
BIJLAGE 1. Ruwe data	
BIJLAGE 2. Voorschrift boriumbepaling in water – SFA-methode	

SAMENVATTING

De boriumbepaling wordt al jaren op het chemisch laboratorium handmatig uitgevoerd in water-, en waterige extracten. De toename van het monsteraanbod heeft de opzet van een automatische bepalingmethode noodzakelijk gemaakt. De automatische bepaling maakt gebruik van dezelfde analytische methode, kleurreactie van borium met azomethine-H in gebufferd milieu, als de handmatige methode. De handmethode kent als belangrijk nadeel de storing door de eigen kleur van de monsters. Om hiervoor te kunnen corrigeren moet de analyseprocedure van een monster éénmaal met kleurreegens en éénmaal met water uitgevoerd worden. Bij de automatische methode is dit probleem omzeild door gebruik te maken van dialyse.

In het validatie-onderzoek is vastgesteld dat de methode voor het gehele meettraject een lineair verband laat zien tussen concentratie en meetwaarde. De bepalingsgrens is vastgesteld op $2 \mu\text{mol borium l}^{-1}$. Het optimale meetgebied ligt tussen de 40 en $200 \mu\text{mol borium l}^{-1}$. De variatiecoëfficiënt van herhaalde metingen komt hierbij uit op 2 à 3% . In het gebied tussen de 2 tot $40 \mu\text{mol borium l}^{-1}$ moet rekening worden gehouden met een relatieve variatie van ca. 10% oplopend tot 50% voor waarden onder $10 \mu\text{mol borium l}^{-1}$.

Vergelijking van de handmethode met de automatische methode gaf een goede overeenkomst voor voedingsoplossingen en extracten van venige substraten. De overeenkomst tussen de methoden voor extracten van kasgrond geeft een lagere correlatie. De herhaalbaarheid van tweevoud waarnemingen bleek voor de automatische bepaling beter uit te komen dan de handmethode. De resultaten in het uitwisselingsprogramma tuinbouwkundige monsters geven veelal een negatieve Z-score. Hieruit blijkt dat de methode tendeert naar een lagere waarde dan de resultaten van de deelnemende laboratoria. Het verschil is echter klein zodat de methode geaccepteerd kan worden.

De methode is inmiddels een half jaar in gebruik en kenmerkt zich door weinig problemen of verdachte waarnemingen. De binnen-laboratorium reproduceerbaarheid van een standaardmonster met $55 \mu\text{mol borium l}^{-1}$ komt op $8,8 \mu\text{mol borium l}^{-1}$ ($n = 88$). De capaciteit van het systeem is gesteld op 20 analyses per uur. In praktijk komt het erop neer dat per werkdag ca. 100 monsters geanalyseerd kunnen worden.

1. INLEIDING

Het afgelopen jaar heeft het chemisch laboratorium alle water- en grondmonsters van het PBG, waarvan voorheen de analyses werden uitgevoerd op een andere locatie ofwel uitbesteed aan een particulier laboratorium, in eigen beheer bepaald. Hierbij bleek al snel dat de handmatige methode voor de bepaling van borium niet toereikend was om het aanbod op efficiënte wijze af te handelen. Gezocht is naar alternatieven om borium geautomatiseerd te kunnen bepalen. De keuze beperkt zich tot een ICP-methode (Lee, van der, 1989) of een segmented-flow autoanalysesysteem (Anonimus, 1997). De laatst genoemde techniek is op zich al bekend op het laboratorium en wordt toegepast bij de bepaling van diverse anionen en ammonium.

Het autoanalysesysteem werkt met precies dezelfde analytische methode als de handmatige uitvoering. De meting wordt colorimetrisch uitgevoerd na reactie van borium met azomethine-H in gebufferd milieu. Grootste nadeel van de handmatige methode is niet alleen de lange wachttijd voor de reactie (2 uur), maar de noodzaak de monsters dubbel in te zetten om te kunnen corrigeren op eigen kleur (van de monsters). Met de automatische methode wordt het probleem van kleurcorrectie voorkomen door gebruik te maken van dialyse. Nadeel van dialyse is dat de concentratie borium, toch al laag in de monsters, in het meetmilieu nog verder verlaagd wordt. De detectiegrens zal dus hoger komen te liggen. De kleurreactie verloopt echter wel sneller door het relatief kleine volume en het continue mixen van de oplossing in het systeem. Bijkomend voordeel is dat alle monsters exact na dezelfde tijd gemeten worden. Een wachttijd van ongeveer 20 minuten is al voldoende gebleken om goede resultaten te bereiken. Volgens opgave van de leverancier van de systemen is een capaciteit van 20 analyses per uur haalbaar.

2. VALIDATIE - ONDERZOEK

2.1 HERKOMST VAN DE METHODE EN PRINCIPE

De methode van de bepaling van borium door kleurreactie met azomethine-H is voor het eerst beschreven door Basson et al. 1969. De op het laboratorium gebruikte handmatige methode is direct afgeleid van deze methode. In de loop van de tijd zijn publicaties verschenen over de betrouwbaarheid van de methode en kleine aanpassingen voorgesteld voor andere monsters dan water (Wolf, 1974, Porter, 1981). De detectiegrens van de bepaling is in deze periode al gedaald van 90 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$ tot 5 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$. Het systeem van Skalar is verder geoptimaliseerd voor gekleurde waterige extracten van grond en substraten. Er wordt gebruik gemaakt van dialyse (Anonimus, 1998) om de organische verbindingen, verantwoordelijk voor de gele kleur van de extracten, te scheiden van de meetoplossing. De genoemde detectiegrens van deze methode is 1 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$. Van de methode is niet bekend of er eerder een validatie is uitgevoerd. Het monster wordt gedialyseerd, standaardmembraan en lengte 700 mm, tegen een bufferoplossing pH 5,6. Om adsorptie en vervuiling in het systeem tegen te gaan wordt het monster aangezuurd met salpeterzuur tot pH 1. Hiermee wordt ook de ionensterkte van de monsterstroom vergroot, zodat de effectiviteit van de dialyse toeneemt. De ammonium/acetaatbufferoplossing (maskeringsbuffer) bevat tevens thioglycolzuur en EDTA. Door toevoeging van laatste genoemde verbindingen worden storing door ijzer en koper tot gehalten van ca. 1500 $\mu\text{mol l}^{-1}$ en aluminium tot 10 mmol l^{-1} onderdrukt. In de monsters die van toepassing zijn op het chemisch laboratorium is dit ruimschoots voldoende. Vervolgens wordt het kleurreagent, een oplossing van azomethine-H waaraan toegevoegd ascorbinezuur om oxidatie te voorkomen, aan de bufferoplossing toegevoegd. Na ongeveer 20 minuten wordt het geelgekleurde complex gemeten bij 430 nm.

2.2 BEPALINGSGRENS

Voor het vaststellen van de bepalingsgrens zijn een reeks standaarden van - 0,5 - 1,0 - 2,0 - 4,0 - 8,0 - 16,0 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$ achtereenvolgend in tienvoud gemeten ten opzichte van ultra zuiver water. Elke afzonderlijke meting wordt afgewisseld met een blanco, waarvoor het meetsignaal van de standaard gecorrigeerd wordt.

Tabel 1 - Gemiddeld signaal, standaardafwijking en variatiecoëfficiënt van de standaardoplossingen bij tien herhalingen

concentratie borium $\mu\text{mol borium l}^{-1}$	signaal mV	standaardafwijking mV	variatiecoëfficiënt %
0,5	26	15,0	58,4
1,0	18	7,8	42,8
2,0	50	15,0	30,0
4,0	92	18,4	20,0
8,0	157	13,3	8,4
16,0	293	12,6	4,3

In Tabel 1 is van de tien metingen het gemiddelde mV-signaal en de daarvan berekende standaardafwijking en variatiecoëfficiënt weergegeven. Uit de resultaten van de metingen blijkt dat vanaf concentratie 2 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$ de mV-waarde lineair toeneemt. De berekende relatie zal altijd een intercept kennen van ca. 20 mV. Deze waarde is ingesteld en noodzakelijk om de basislijn van de apparatuur te kunnen vast houden. Aangezien de monsters geen verdere voorbewerking ondergaan, dus direct worden gemeten, kan een bepalingsgrens van 2 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$ aangehouden worden. Wel moet rekening worden gehouden dat waarnemingen lager dan 10 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$ een variatie kunnen geven oplopend tot 50% relatief. Voor het op juiste wijze vaststellen van de bepalingsgrens is het ook noodzakelijk de variatie in signaal van blanco metingen te kennen. In praktijk blijkt met het datasysteem, door het piekherkennings-mechanisme, onmogelijk een groot aantal blanco-waarden achter elkaar te meten.

2.3 LINEAIR WERKGEBIED EN GEVOELIGHEID

Het werkgebied van de methode ligt tussen 2 en 200 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$. Om te toetsen of de standaardreeks voldoet aan het toegepaste lineaire model ten opzichte van de spreiding in herhaalde waarnemingen van standaarden is de LOF-test (Vandenginste, 1998) uitgevoerd. Hiertoe zijn een achttal standaarden bereid met concentraties 5 - 10 - 20 - 40 - 80 - 120 - 160 - 200 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$. Deze reeks is in drievoud gemeten. De gegevens van de metingen zijn weergegeven in Bijlage 1. Met een toetswaarde $F_{0,05,6,16} = 2,79$ tegen een gevonden waarde $F = 1,34$ is aangetoond dat de standaardreeks over het gehele gebied aan het lineaire model voldoet. Wel moet rekening worden gehouden met een kleine onderschatting van de gevonden boriumconcentratie onder de 10 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$. Voor metingen in praktijk kan worden volstaan met vijf standaardoplossingen 0 - 50 - 100 - 150 - 200 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$. Het mV-signaal, de kleinst mogelijke waarde 1 mV, komt overeen met 0,05 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$. Hiermee is de methode voldoende gevoelig om uitlezing in één decimaal nauwkeurig over het gehele meettraject mogelijk te maken. Uit praktische overweging is het zinvol de resultaten op te geven in gehele getallen.

2.4 NAUWKEURIGHEID

De nauwkeurigheid van de methode is getest door tien maal, op achtereenvolgende dagen, een reeks standaarden als monster te meten. Bij deze metingen is gebruik gemaakt van het analysevoorschrift van Bijlage 2. Uit de gegevens, opgegeven in Tabel 2, is het lineaire verband berekend tussen de ware waarde (x) en de gevonden waarde (y). Gevonden is de volgende relatie:

$$y = 1,006 x - 1,4 \quad r^2 = 0,99996$$

Uit de gevonden helling en snijpunt blijkt dat er bij de meting geen sprake is van een systematische afwijking. De hoge correlatiecoëfficiënt van de relatie geeft aan dat de toevallige afwijking van de methode ook zeer klein is. In het meetgebied boven 20 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$ is een variatie gevonden van 2 à 3% in de meetwaarde. In het meetgebied onder 20 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$ moet rekening worden gehouden met

afwijkingen van 10 tot 50% in de buurt van de detectiegrens. Zoals eerder gevonden bij het vaststellen van het werkgebied blijkt ook hier dat onder de 10 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$ een kleine onderschatting van de gevonden waarde ontstaat ten opzichte van de werkelijke waarde.

Tabel 2 - Statistische gegevens vaststellen nauwkeurigheid van de methode over het werkgebied (n = 10 voor elke concentratie)

conc. standaard $\mu\text{mol borium l}^{-1}$	gemeten conc. $\mu\text{mol borium l}^{-1}$	st. afwijking $\mu\text{mol borium l}^{-1}$	var. coëfficiënt %
5,0	2,6	0,9	32,8
10,0	9,2	1,1	11,6
20,0	19,3	1,0	4,9
40,0	38,1	1,1	2,8
80,0	80,0	3,3	4,1
120,0	119,3	2,8	2,4
160,0	159,3	3,4	2,1
200,0	199,5	4,3	2,1

Aansluitend op voorgaande metingen zijn een aantal monsters, water, voedingsoplossingen en waterige extracten van grond of substraten, gemeten in tweevoud. Van deze metingen is de standaardafwijking bepaald tussen de resultaten van de tweevoud-metingen. Om een indruk te krijgen van de nauwkeurigheid verdeeld over het werkgebied van de methode, zijn de resultaten in vier klassen gesplitst.

Tabel 3 - Statistische gegevens vaststellen nauwkeurigheid van de methode voor monsters

klasse $\mu\text{mol borium l}^{-1}$	n	gemiddelde $\mu\text{mol borium l}^{-1}$	standaardafwijking $\mu\text{mol borium l}^{-1}$	variatiecoëfficiënt %
2 - 20	41	7,5	0,70	9,3
20 - 50	32	34,2	1,32	3,9
50 - 100	27	72,3	0,95	1,3
100 - 200	4	114,1	0,61	0,5

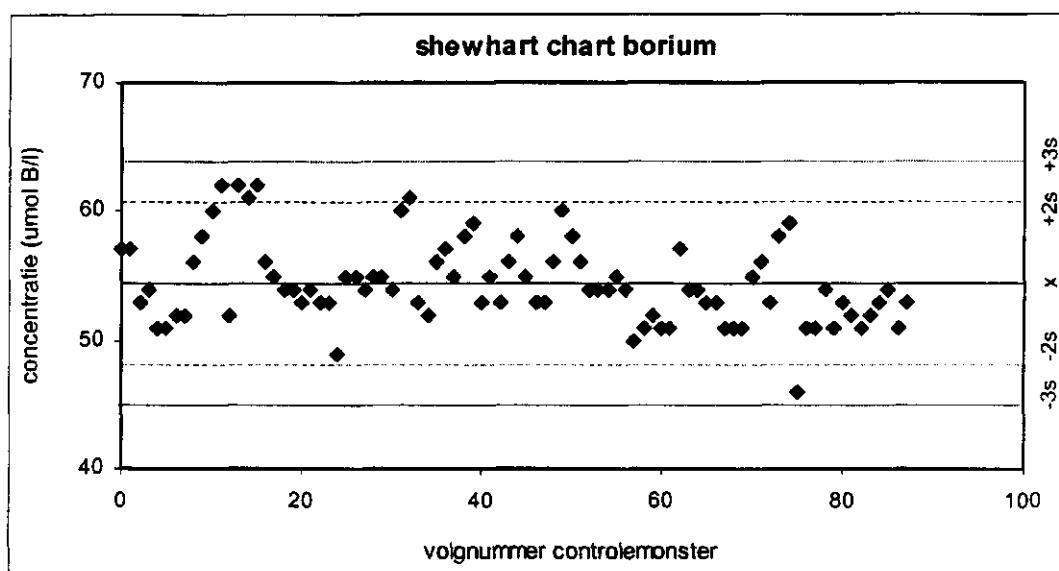
De methode blijkt ook voor monsters, waarbij sterk geel gekleurde extracten voorkwamen, nauwelijks af te wijken in variatie voor tweevoud waarnemingen als de variatie in de eerder gemeten standaardoplossingen. Opnieuw blijkt dat onder de 20 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$ rekening moet worden gehouden met een variatie van meer dan 10%. De methode voldoet voor het grootste gedeelte van het werkgebied, fractie borium 10^{-6} tot 10^{-7} in de monsteroplossing, ruimschoots aan de gestelde eis van een maximaal toelaatbare relatieve standaard-afwijking van 10% (Bavel, 1995).

De reproduceerbaarheid van de methode is getest door over een langdurige periode een controlemonster (concentratie 55 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$) bij elke serie mee te analyseren. De analyses zijn in routine uitgevoerd door diverse analisten. In totaal zijn over een periode van twintig weken 88 waarnemingen gedaan. De binnen-laboratorium reproduceerbaarheid is vastgesteld volgens NEN 5725, in formule:

$$R_L = 2,8 \times S_L = 2,8 \times 3,13 = 8,8 \mu\text{mol borium l}^{-1}$$

Waarin : R_L = binnen-laboratorium reproduceerbaarheid
 S_L = de standaardafwijking van de gevonden meetwaarden

De gevonden waarde is acceptabel en voldoet aan de verwachting van de methode. De resultaten zijn uitgezet in een Shewhart kaart.



Figuur 1 - Controlekaart boriumbepaling met de SFA-methode (n = 88)

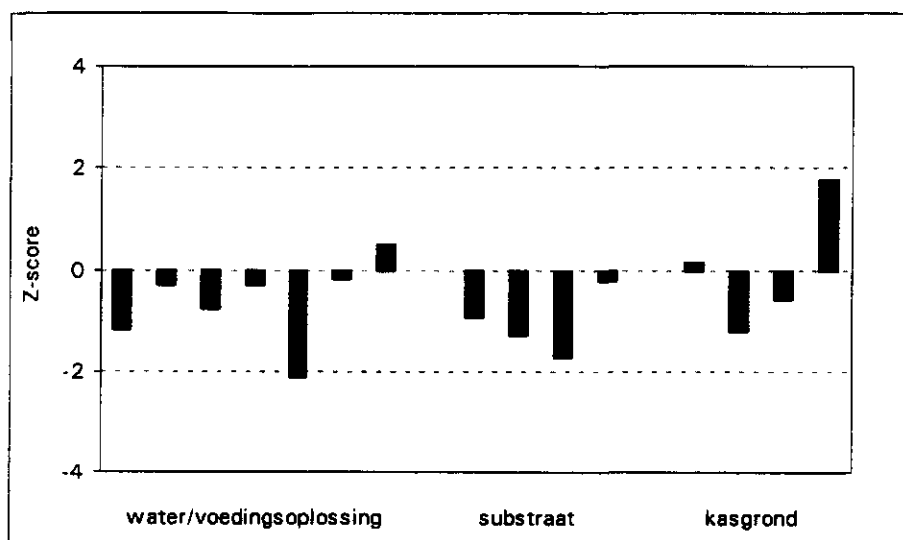
2.5 VERGELIJKING METHODEN

Voor vergelijking van de twee methoden is een aantal monsters gemeten met de SFA-methode en met de handmatige methode. De monsters zijn gesplitst in drie categorieën; water (plus voedingsoplossingen), 1:2 extract van kasgrond en 1:1 ½ extract van substraat. In Tabel 4 is een overzicht opgesteld van de resultaten, waarbij voor elk van de monstersoorten het lineaire verband tussen de twee methoden is gegeven. Alle resultaten zijn opgegeven in Bijlage 1. Voor water-monsters en voedingsoplossingen is het verschil tussen de methoden zeer klein. De meting met de SFA-methode tendeert naar een iets hogere waarde ten opzichte van de handmethode. Vergelijking van de methoden voor grond- en substraatmonsters wordt bemoeilijkt door de veelheid aan lage gehalten. Voor beide methoden geldt in het meetgebied onder 10 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$, wanneer er óók nog sprake is van sterke eigen kleur van de extracten, dat rekening moet worden gehouden met een mogelijke spreiding in de resultaten van 50%. De gevonden relaties zijn dan acceptabel.

Tabel 4 - Vergelijking SFA-methode met de hand-methode.

monstersoort	n	gemidd. SFA $\mu\text{mol borium l}^{-1}$	gemidd. hand $\mu\text{mol borium l}^{-1}$	richting	snijpunt	r
water	73	48,4	45,6	1,04	0,9	0,998
kasgrond	16	8,1	6,5	0,70	3,5	0,952
substraat	13	5,9	5,6	0,92	0,8	0,990

De inter-laboratorium reproduceerbaarheid van de methode is niet vast te stellen omdat in het uitwisselingsprogramma tuinbouw-kundige monsters te weinig deelnemers zijn die gebruik maken van dezelfde methode. Veelal wordt gebruik gemaakt van ICP als detectietechniek. Wel is de prestatie van de methode te testen ten opzichte van de andere laboratoria. Dit is gerealiseerd door berekening van de Z-score van een aantal monsters.



Figuur 2 - Z-scores van monsters uit de ringtest opgesplitst naar monstercategorie

Uit de veelheid van Z-scores met negatief teken blijkt dat met de methode regelmatig een te lage concentratie wordt gevonden ten opzichte van het gemiddelde van andere laboratoria. In de serie monsters is slechts één waarde gevonden die als verdacht aangemerkt kan worden ($Z\text{-score} = -2,121$). Het ging hierbij echter om een normale voedingsoplossing, waarbij voor de afwijking geen reden is aan te geven. In het uitwisselingsprogramma blijkt dat de analyse van borium een hoge variatie kent. Met name extracten van kasgrond en substraten geven een grote spreiding te zien. De oorzaak hiervan is ook deels terug te voeren op de extractie-methode.

3 CONCLUSIE

De boriumbepaling met behulp van de segmented-flow autoanalyser voldoet aan de eisen die het laboratorium stelt aan betrouwbaarheid van resultaten en snelheid van werken. Er is een duidelijke tijdwinst geboekt, wat betreft de inzet van personeel, ten opzichte van de handmethode.

LITERATUUR

Anoniem. 1998. Skalar methods, borium analysis. Skalar Breda

Baars, B., J. Crombeen, J. Maaskant. 1995: Kwaliteitszorg in de chromatografie. Chromatografie in de praktijk, deel 3. Ten Hagen & Stam BV, Den Haag.

Basson, W.D., G. Böhmer and D.A. Stanton. 1969. An automated Procedure for the determination of boron in plant tissue. *Analyst*, Vol. 94 : 1135-1141.

Bavel, M. van, A. Boot, J. Bravenboer, F. de Goey, C. Maas, A. van der Putten en W. Verwaal. 1996. Validatie van methoden. *De warenchemicus* 26. 1-90.

Clesceri, L.S., A.E. Greenberg, R. Rhodes Trussell. 1989: Standard methods for the examination of water and wastewater. 17 th ed. American Public Health Ass, Washington DC.

Klaessens, J.W.A. en J.A. van Leeuwen. 1996: Praktische statistiek voor het laboratorium. Ten Hagen & Stam BV, Den Haag.

Korpel-Arkesteijn, V.M.J., C.W. van Elderen. 1994: Voorschriftenbundel analysemethoden water. PBG, Naaldwijk.

Lee, J.J. van der, I. Walinga, P.K. Manyeki, V.J.G. Houba and I. Novozamsky. 1987. Determination of boron in fresh and dried plant material by plasma emission spectrometry after extraction with HF-HCl. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 18 (8) : 789-802.

Porter, S.R., S.C. Spindler and A.E. Widdowson. 1981. An improved automated colorimetric method for the determination of boron in extracts of soils, soil-less peat-based composts, plant materials and hydroponic solutions with azomethine-H. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 12 : 461-473.

Vandeginste, B.G.M. en L. Buijdens. 1998. Methodevalidatie. Stichting Vovol, Den Haag.

Wolf, B. 1974. Improvements in the azomethine-H method for the determination of boron. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 5 : 39-44.

BIJLAGE 1. RUWE DATA

Gegevens vaststellen detectiegrens van de methode (2.2).

	concentratie standaard umol B/l					
	16	8	4	2	1	0.5
nummer her.						
1	286	146	76	35	25	50
2	281	151	77	29	12	18
3	279	132	83	39	13	35
4	286	156	64	58	26	50
5	295	150	106	77	29	4
6	286	156	82	55	19	16
7	302	172	100	54	18	24
8	286	156	98	65	25	22
9	310	170	116	37	10	20
10	316	176	119	48	6	17
gem	292.7	156.5	92.1	49.7	18.3	25.6
sd	12.6	13.3	18.4	15.0	7.8	15.0
vc	4.3	8.5	20.0	30.1	42.8	58.5

Gegevens vaststellen lineair werkgebied en gevoeligheid (2.3).

conc B umol/l	y1 conc	y2 conc	y3 conc	y gemidd	y dakje	(ygem-ydakje) ² *3	(y1-ygem) ²	(y2-ygem) ²	(y3-ygem) ²
0					-1.8				
5	1.7	2.6	1.9	2.1	3.4	5.03050	0.134444	0.284444	0.027778
10	8.1	10	9.4	9.2	8.5	1.38297	1.137778	0.694444	0.054444
20	17.5	20.2	20	19.2	18.7	0.73035	3.004444	0.934444	0.587778
40	38	39	39.1	38.7	39.2	0.88902	0.490000	0.090000	0.160000
80	79.2	83	81.5	81.2	80.3	2.88161	4.134444	3.121111	0.071111
120	119.7	123.3	121.5	121.5	121.3	0.16971	3.240000	3.240000	0.000000
160	162.1	162.1	161.5	161.9	162.3	0.41303	0.040000	0.040000	0.160000
200	202.2	203.9	203.2	203.1	203.3	0.09713	0.810000	0.640000	0.010000
helling :	1.025		Slof =	11.594	sommen :	11.59432	12.991111	9.044444	1.071111
intercept :	-1.765		Spe =	23.107					
correlatie :	0.99995								
		Bestissing (m=8 en n=24)		1.338					
		tabelwaarde		2.79					

BIJLAGE 1. VERVOLG

Gegevens vaststellen nauwkeurigheid van de methode (2.4).

theor	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	gem	sd	varcoeff
1	-0.4	0.4	0.1	0.0	-1.6	1.0	0.1	1.0	1.7	1.4	0.4	0.98	272.7
2	1.6	0.4	0.2	2.3	1.3	1.9	-0.3	-1.2	0.2	2.1	0.9	1.16	135.9
5	4.2	4.0	2.6	2.9	1.7	2.6	1.9	2.2	2.4	1.9	2.6	0.86	32.8
10	8.3	8.7	9.4	7.6	8.1	10.0	9.4	9.6	10.7	10.7	9.2	1.07	11.6
20	20.2	18.7	18.6	18.4	17.5	20.2	20.0	20.3	19.6	19.3	19.3	0.95	4.9
40	35.4	37.9	38.7	36.7	38.0	39.0	39.1	38.7	38.2	37.8	38.1	1.07	2.8
60	54.7	55.9	59.5	59.2	59.4	60.4	60.1	58.9	58.8	59.3	58.6	1.85	3.2
80	75.5	75.5	77.8	77.7	79.2	83.0	81.5	82.2	82.7	84.7	80.0	3.27	4.1
120	114.8	114.2	119.3	119.4	119.7	123.3	121.5	119.4	119.8	121.2	119.3	2.81	2.4
160	153.8	154.3	158.3	157.6	162.1	162.1	161.5	159.6	159.9	164.0	159.3	3.37	2.1
200	193.9	191.2	199.4	199.9	202.2	203.9	203.2	200.1	197.7	204.0	199.5	4.27	2.1
	Relatie lineair $y=ax + b$			Verwijderen 1 en 2 $\mu\text{mol/l}$ onder de detectiegrens									
	helling :	1.0055		$r^2 :$	0.99996								
	snijpunt :	-1.4266		$r :$	0.99998								

BIJLAGE 1. VERVOLG

Gegevens vaststellen nauwkeurigheid van de methode voor monsters (2.4).

lab.nr.	enk	dup	delta	delta ²
9800-1117	6	8	-2	4
9800-1118	8	10	-2	4
9800-1119	8	9	-1	1
9800-1097	8	8	0	0
9800-1098	10	10	0	0
9800-1099	9	9	0	0
9800-1100	10	10	0	0
9800-1102	10	10	0	0
9800-1152	3	2	1	1
9800-1153	3	3	0	0
9800-1154	3	3	0	0
9800-1155	2	3	-1	1
9800-1156	4	4	0	0
9800-1157	6	4	2	4
9800-1158	6	5	1	1
9800-1181	9	7	2	4
9800-1184	6	6	0	0
9800-1185	2	1	1	1
9803-172	7	5	2	4
9803-173	6	5	1	1
9803-174	4	4	0	0
9803-175	5	5	0	0
9800-1192	2	2	0	0
9800-1193	6	6	0	0
9800-1202	6	6	0	0
9800-1204	4	4	0	0
9800-1208	7	9	-2	4
9800-1211	6	6	0	0
9800-1218	5	4	1	1
9800-1225	4	3	1	1
9800-1226	3	3	0	0
9800-1081	11	12	-1	1
9800-1101	11	12	-1	1
9800-1103	11	11	0	0
9800-1194	16	16	0	0
9800-1195	14	16	-2	4
9800-1209	10	11	-1	1
9800-1210	13	13	0	0
9800-1231	10	10	0	0
9800-1232	14	14	0	0
9800-1238	19	18	1	1
n =	41		som =	40
x gem =	7.5			
s = wortel (som delta ²)/62 =				0.698
vc = s / x gemiddeld * 100% =				9.33

lab.nr.	enk	dup	delta	delta ²
9800-1092	28	31	-3	9
9800-1093	25	28	-3	9
9800-1094	27	29	-2	4
9800-1096	50	52	-2	4
9800-1109	47	51	-4	16
9800-1113	30	32	-2	4
9800-1120	40	41	-1	1
9800-1187	38	37	1	1
9800-1188	41	41	0	0
9800-1189	36	37	-1	1
9800-1190	38	38	0	0
9800-1191	34	34	0	0
9800-1205	50	49	1	1
9800-1206	38	38	0	0
9800-1219	28	29	-1	1
9800-1220	30	30	0	0
9800-1221	31	31	0	0
9800-1222	38	39	-1	1
9800-1223	37	36	1	1
9800-1224	33	31	2	4
9800-1235	45	45	0	0
9800-1241	43	43	0	0
9800-1243	25	27	-2	4
9800-1244	26	27	-1	1
9800-1245	26	28	-2	4
9800-1246	36	38	-2	4
9800-1247	34	36	-2	4
9800-1250	35	36	-1	1
9800-1090	20	22	-2	4
9800-1091	22	27	-5	25
9800-1095	23	25	-2	4
9800-1185	24	24	0	0
n =	32		som =	108
x gem =	34.2			
s = wortel (som delta ²)/64 =				1.3198
vc = s / x gemiddeld * 100% =				3.86

lab.nr.	enk	dup	delta	delta ²
9800-1082	79	78	1	1
9800-1083	95	93	2	4
9800-1084	82	80	2	4
9800-1085	87	85	2	4
9800-1086	83	81	2	4
9800-1087	85	84	1	1
9800-1088	88	88	0	0
9800-1089	88	86	2	4
9800-1107	55	54	1	1
9800-1108	54	53	1	1
9800-1110	55	53	2	4
9800-1111	70	69	1	1
9800-1112	73	71	2	4
9800-1114	62	61	1	1
9800-1115	78	77	1	1
9800-1116	81	80	1	1
9800-1121	73	72	1	1
9800-1122	63	62	1	1
9800-1123	75	74	1	1
9800-1203	76	76	0	0
9800-1207	69	70	-1	1
9800-1214	70	70	0	0
9800-1236	59	59	0	0
9800-1237	57	56	2	4
9800-1239	51	51	0	0
9800-1240	93	91	2	4
9800-1242	66	65	1	1
n =	27		som =	49
x gem =	72.3			
s = wortel (som delta ²)/54 =				0.9526
vc = s / x gemiddeld * 100% =				1.32

lab.nr.	enk	dup	delta	delta ²
9800-1104	104	103	1	1
9800-1105	104	103	1	1
9800-1106	127	126	1	1
9800-1213	123	123	0	0
n =	4		som =	3
x gem =	114.1			
s = wortel (som delta ²)/8 =				0.6124
vc = s / x gemiddeld * 100% =				0.54

BIJLAGE 1 VERVOLG.

Gegevens vergelijking methoden (2.5).

water			water vervolg			grond		
lab.nr.	SFA	hand	lab.nr.	SFA	hand	lab.nr.	SFA	hand
9800-1081	12	12	9800-1203	76	71	9800-1098	10	
9800-1082	78	71	9800-1205	49	49	9800-1099	9	
9800-1083	93	86	9800-1206	38	39	9800-1100	10	
9800-1084	80	72	9800-1207	70	70	9800-1101	11	
9800-1085	85	77	9800-1211	6	9	9800-1102	10	
9800-1086	81	75	9800-1213	123	116	9800-1103	11	
9800-1087	84	78	9800-1214	70	67	9800-1181	8	
9800-1088	88	82	9800-1218	5	6	9800-1184	6	
9800-1089	86	81	9800-1219	29	24	9800-1185	2	
9800-1090	21	17	9800-1220	30	32	9803-172	6	
9800-1091	24	21	9800-1221	31	31	9803-173	6	
9800-1092	30	23	9800-1222	38	38	9803-174	4	
9800-1093	26	20	9800-1223	37	36	9803-175	5	
9800-1094	28	23	9800-1224	32	33	9800-1208	8	
9800-1095	24	20	9800-1225	4	4	9800-1209	11	1
9800-1096	51	40	9800-1226	3	2	9800-1210	13	1
9800-1104	103	99	9800-1231	10	13			
9800-1105	103	101	9800-1232	14	13	gemiddelde :	8.1	6
9800-1106	126	124	9800-1235	45	41			
9800-1107	54	52	9800-1236	59	56	richting :	0.702	
9800-1108	53	52	9800-1237	55	52	snijpunt :	3.532	
9800-1109	49	47	9800-1238	19	15	correlatie :	0.905	
9800-1110	53	51	9800-1239	51	47	r :	0.952	
9800-1111	69	64	9800-1240	91	89	n :	16	
9800-1112	71	66	9800-1241	43	42			
9800-1113	31	33	9800-1242	65	61	substraat		
9800-1114	61	57	9800-1243	26	25			
9800-1115	77	73	9800-1244	27	30	lab.nr.	SFA	hand
9800-1116	80	80	9800-1245	27	28			
9800-1117	7	8	9800-1246	37	35	9800-1097	8	
9800-1118	9	7	9800-1247	35	33	9800-1152	2	
9800-1119	9	8	9800-1250	35	32	9800-1153	3	
9800-1120	40	39				9800-1154	3	
9800-1121	72	68	gemiddelde :	54.9	51.0	9800-1155	2	
9800-1122	62	58				9800-1156	4	
9800-1123	74	69	richting :	1.018		9800-1157	5	
9800-1188	41	39	snijpunt :	2.980		9800-1158	6	
9800-1189	37	31	correlatie :	0.997		9800-1192	2	
9800-1190	38	33	r :	0.998		9800-1193	6	
9800-1191	34	29	n :	73		9800-1194	16	17
9800-1202	6	3				9800-1195	15	15
						9800-1204	4	2
						gemiddelde :	5.9	5.6
						richting :	0.923	
						snijpunt :	0.780	
						correlatie :	0.979	
						r :	0.990	
						n :	13	

3.02.a. **BORIUMBEPALING IN WATER – SFA methode**

3.02.1. **Onderwerp**

Dit voorschrift beschrijft een methode voor de bepaling van het boriumgehalte van waterige oplossingen en extracten met behulp van segmented flow analyse.

3.02.2 **Toepassing**

Dit voorschrift is van toepassing op alle soorten waterige oplossingen en extracten. In het algemeen kunnen gehalten vanaf 2 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$ bepaald worden.

3.02.3. **Principe**

Het monster wordt aangezuurd met salpeterzuur, waarna wordt gedialyseerd tegen een acetaatbuffer pH 5,6. Vervolgens wordt borium bepaald als het geel gekleurde azomethine-H complex bij een golflengte van 430 nm. Interferenties van koper en ijzer, tot concentratie 1500 $\mu\text{mol l}^{-1}$ en aluminium tot concentratie 10 mmol l^{-1} worden gemaskeerd door toevoeging van EDTA en thioglycolzuur aan de acetaatbuffer.

3.02.4. **Reagentia**

Alle oplossingen maken met ultra zuiver water.

Salpeterzuuroplossing, 0,28 mol $\text{HNO}_3 \text{ l}^{-1}$

- Voeg 10 ml salpeterzuur 65 % geconcentreerd pa. toe aan 250 ml water, meng goed en vul aan tot 500 ml met water. Voeg 1,5 ml brij 35 toe en meng goed.

Maskeringsbuffer

- Weeg 6,0 g titriplex III en 160 g ammoniumacetaat af en los op in 1500 ml water. Voeg 100 ml azijnzuur 99 % geconcentreerd pa. toe en 5,0 ml thioglycolzuur en meng goed. Corrigeer de bufferoplossing naar pH 5,6 met ammoniaoplossing 25 % geconcentreerd pa. (ongeveer 60 ml nodig). Vul aan met water tot 2 l, voeg 2 ml brij 35 toe en meng goed.
- De oplossing bewaren in een donkere fles bij 4° C.

Kleurreagens

- Los 0,9 g azomethine-H en 2 g ascorbinezuur op in 100 ml water.
- De oplossing is in een donkere fles 2 dagen houdbaar.

Hoofdstandaardoplossing borium, 50 mmol B l^{-1} .

Geschreven door: V.M.J. Korpel-Arkesteijn	onderwerp: B XX01 SFA
Versie: 1	datum: 9-4-1998
voor akkoord:	pagina: 1 van 4

Standaardreeks: - 0 - 50 - 100 - 150 - 200 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$.

- de reeks als volgt bereiden in *plastic* maatkolven:

- 0 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$: 0,000 ml hoofdstandaardoplossing, 50 mmol B l^{-1} , doseren in een maatkolf van 100 ml.
- 50 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$: 0,100 ml idem
- 100 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$: 0,200 ml idem
- 150 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$: 0,300 ml idem
- 200 $\mu\text{mol borium l}^{-1}$: 0,400 ml idem

voeg aan elk van de standaarden 0,2 ml salpeterzuur 65 % geconcentreerd pa. toe en vul aan tot 100,0 ml met water.

3.02.5. Apparatuur

Segmented flow autoanalysesysteem, bestaande uit:

- Monsterwisselaar Skalar 1000
- Module houder Skalar 5100
- Peristaltische pomp Skalar 2005
- Fotometer Skalar 6010
- Borium module Skalar
- Datasysteem Skalar San-plus
- PC Compaq deskpro 133 met V50monitor
- Printer HP 690C.

3.02.6. Werkwijze

3.02.6. a. Voorbehandeling monsters

- Filtreer de monsters volgens voorschrift 2.01.
- Verdun, indien het boriumgehalte hoger is dan de hoogste standaard, de oplossing met water.

3.02.6. b. Meetmethode

- Start de autoanalyzer volgens de bij het apparaat behorende handleiding.
 - Leid de reagentia door het systeem.
 - Draai totdat er een regelmatig bellenpatroon ontstaat en de basislijn stabiel is.
 - Start het datasysteem op volgens bijbehorende handleiding.
 - Selecteer de boriummethode op het datasysteem.
 - Vul de cupjes van de monsterwisselaar volgens het schema dat door het datasysteem gegeven wordt en plaats deze aan de buitenrand van de carrousel.
 - Stel de monsterwisselaar in.
 - Start het datasysteem.
 - Controleer nogmaals de basislijn.
 - Start de monsterwisselaar.
 - De verkregen resultaten zijn direct uitgedrukt in $\mu\text{mol borium l}^{-1}$.
- Spoel na het beëindigen van de metingen het systeem ca. een half uur met water.

Geschreven door:	V.M.J. Korpel-Arkesteijn	onderwerp:	B XX01 SFA
Versie:	1	datum:	9-4-1998
voor akkoord:		pagina:	2 van 4

3.02.7. Berekening

$$x = (A - B) * F$$

x: gehalte in de monsteroplossingen in $\mu\text{mol borium l}^{-1}$.

A: gehalte in de meetoplossing in $\mu\text{mol borium l}^{-1}$.

B: gehalte in de blanco in $\mu\text{mol borium l}^{-1}$.

F: verdunningsfactor (= 1).

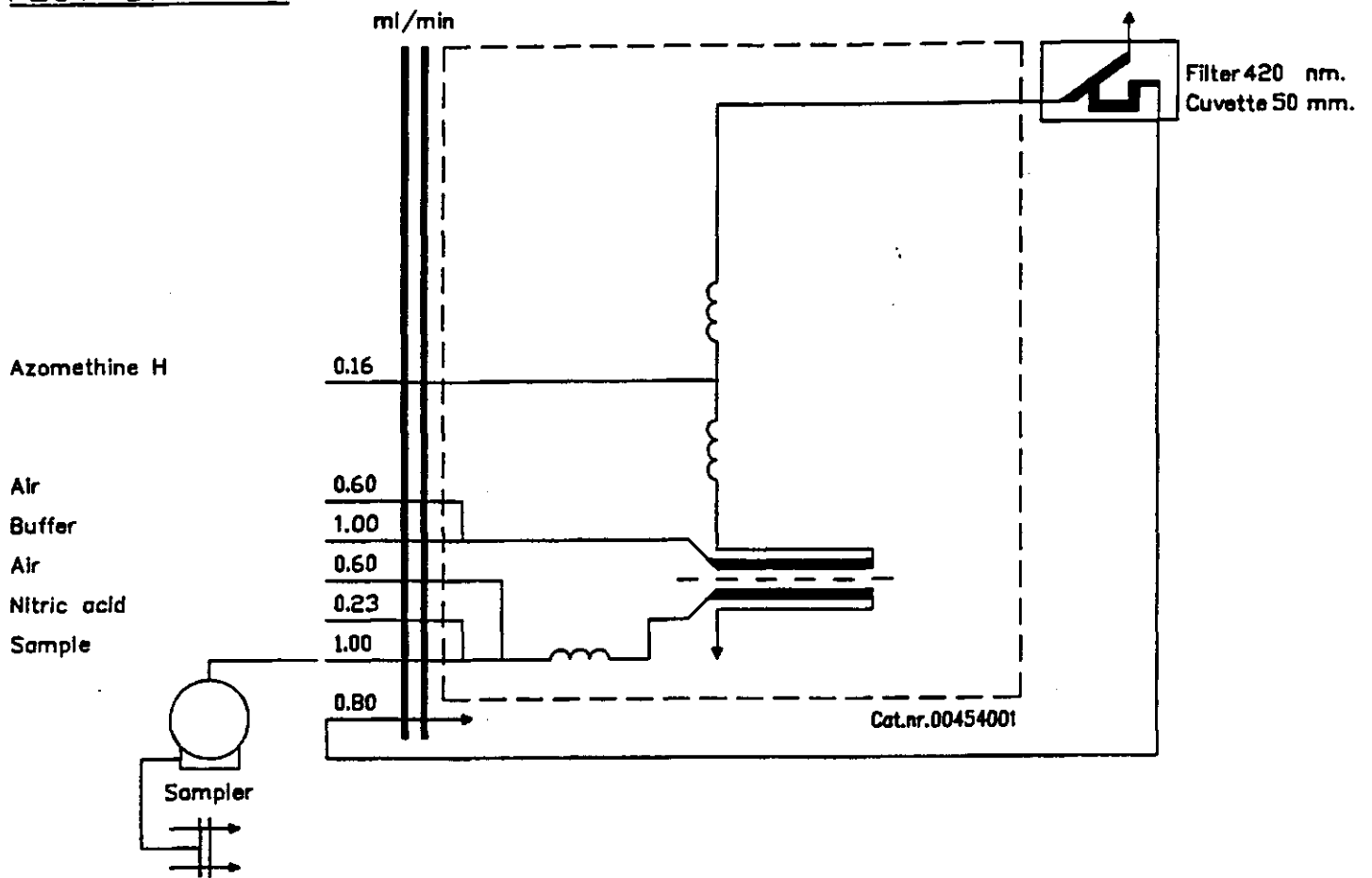
- De resultaten alleen corrigeren voor eventuele verdunningen.
- Gehalten opgeven in gehele getallen.

3.02.8. Literatuur

Anoniem, 1993. The SAN plus segmented flow analyzer, Soil and plant analysis. Skalar Analytical BV, Breda, Nederland

Geschreven door: V.M.J. Korpel-Arkesteijn	onderwerp: B XX01 SFA
Versie: 1	datum: 9-4-1998
voor akkoord:	pagina: 3 van 4

FLOW DIAGRAM



Geschreven door:	V.M.J. Korpel-Arkesteijn	onderwerp:	B XX01 SFA
Versie:	1	datum:	9-4-1998
voor akkoord:		pagina:	4 van 4