

cb

Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk

A
2
E
23

RICHTING PROEFSTATION VOOR TUINBOUW ONDER GLAS.

De bepaling van silicium in gewas.

BIBLIOTHEEK
PROEFSTATION VOOR TUINBOUW
ONDER GLAS TE NAALDWIJK

C.W. van Elderen.

Naaldwijk, januari 1986.

Intern verslag nr. : 19.

2217341

1111
20

Inhoud	pagina
1. Inleiding	1
2. Meetkondities AAS	1
2.1 Standaardmeetkondities	1
2.2 Golflengte en spektrale bandbreedte	1
2.3 Vlamkonditie	2
2.4 Branderhoogte	2
2.5 IJkkurve en gevoeligheid	5
2.6 Direkte concentratiemetingen	5
2.7 Bepalingsgrens	5
3. Onderzoek	7
3.1 Algemeen	7
3.2 Extraktiemethode	7
3.3 Betrouwbaarheid van de methode	8
3.4 Dupliceerbaarheid	10
4. Samenvatting	10
5. Konklusie	11
6. Literatuur	11

1. Inleiding.

Silicium is één van de meest voorkomende elementen op aarde. De aardkorst is samengesteld uit 27 % silicium in vele soorten verbindingen. Een hernieuwde belangstelling voor silicium is ontstaan door de invoering van kunstmatige teeltmedia. Dit heeft betrekking op de in het bodemvocht voorkomende siliciumverbindingen, die opneembaar zijn voor het gewas. In kunstmatige teeltmedia komen deze verbindingen vrijwel niet voor, zodat onderzoek verricht wordt naar de effecten van siliciumtoediening aan het wortelmilieu. Een goede en eenvoudig uitvoerbare bepalingmethode van silicium in gewas is daarom noodzakelijk.

Op het chemisch laboratorium zijn reeds twee methoden toegepast. Hierbij wordt na droge verassing bij 600 °C de asrest opgenomen in alkalisch milieu. Het opgeloste silikaat wordt dan gravimetrisch of spektrofotometrisch bepaald. De gravimetrische bepaling is tijdrovend en blijkt onderhevig te zijn aan een grote spreiding. De spektrofotometrische bepaling blijkt gestoord te worden door fosfaat.

Met name de wijze van ontsluiting is verre van optimaal.

Een derde mogelijkheid is de extractie van het gewas met een mengsel van verdund waterstoffluoride en zoutzuur (Novozamsky et al., 1984). Het silicium in het extract kan dan bepaald worden met behulp van atomaire absorptie. Een probleem van deze methode is de hoge temperatuur die nodig is voor de excitatie van siliciumatomen. Hiertoe wordt een rijke lachgas-acetylenevlam gebruikt, waardoor snel kool-aanslag op de brander plaats vindt, hetgeen de herhaalbaarheid van de meting sterk nadelig beïnvloed. De methode is echter voldoende gevoelig en snel uitvoerbaar, terwijl storingen vrijwel verwaarloosbaar zijn (Scobbie, 1973; Musil, 1976).

In dit verslag zijn de resultaten van het onderzoek naar de optimale meetkondities van het gebruikte AAS-instrument (Perkin Elmer model 5000) opgenomen.

Tevens is onderzoek gedaan naar de duur van extractie, de betrouwbaarheid en reproduceerbaarheid van de methode, en een vergelijking met gewasmonsters van het uitwisselingsonderzoek gemaakt.

2. Meetkondities AAS.

2.1 Standaardmeetkondities.

Door de fabrikant zijn de standaardmeetkondities en de gevoeligheid als volgt opgegeven :

golflengte	: 251,6 nm
spektrale bandbreedte	: 0,2 nm
vlamtype	: acetyleen - lachgas (rijk.)
lampstroom	: 40 mA
gevoeligheid	: 2,1 mg Si per liter
detektielgrens	: 0,02 mg Si per liter

2.2 Golflengte en spektrale bandbreedte.

Na scanning blijkt dat het emissiespektrum van de hollekathodelamp, bij een bandbreedte van 0,2 nm, tussen 250 nm en 254 nm vijf Si-lijnen geeft. Deze lijnen zijn weliswaar niet volledig gescheiden, maar de resonantielijne op 251,6 nm is zoveel intensiever dat dit geen probleem kan geven. Het optimum van de spektraal-lijne valt samen met de getalwaarde 251,6 nm op de display.

Bij een bandbreedte van 0,2 nm is de signaalruis nagegaan. Hiertoe zijn siliciumstandaardoplossingen achtereenvolgens 50 maal gemeten bij een minimale integratietijd van 0,2 seconden. De hierbij gevonden standaardafwijking is een maat voor de totale hoeveelheid optredende ruis. In tabel 1 zijn de gemiddelde meetwaarden (\bar{m}), de standaardafwijking (s.d.) en de signaalruis (% ruis) gegeven.

concentratie mg Si/l	absorbance $* 10^{-3}$ \bar{m}	s.d. $* 10^{-3}$	% (ruis)
25	67	2,1	3,1
50	123	3,1	2,5
100	247	7,4	3,0
200	465	11,1	2,4
300	680	19,7	2,9
400	838	20,5	2,4
500	941	17,7	1,9
gemiddeld	480	11,7	2,60

Tabel 1. De signaalruis van siliciumstandaardoplossingen.

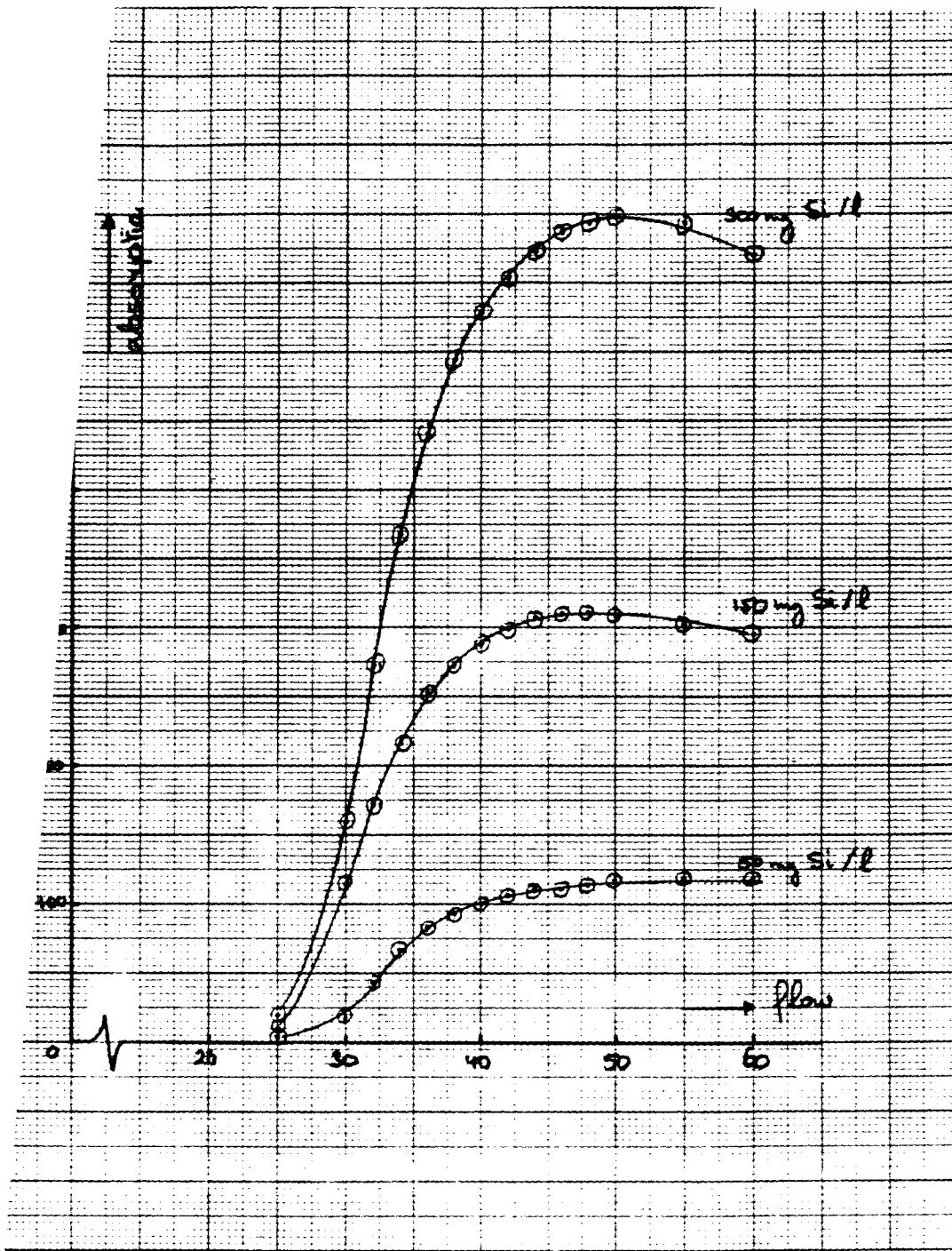
Gezien de redelijke signaal/ruis verhouding en de voldoende lineaire ijklijn is er geen reden af te wijken van de geadviseerde bandbreedte van 0,2 nm.

2.3 Vlamconditie.

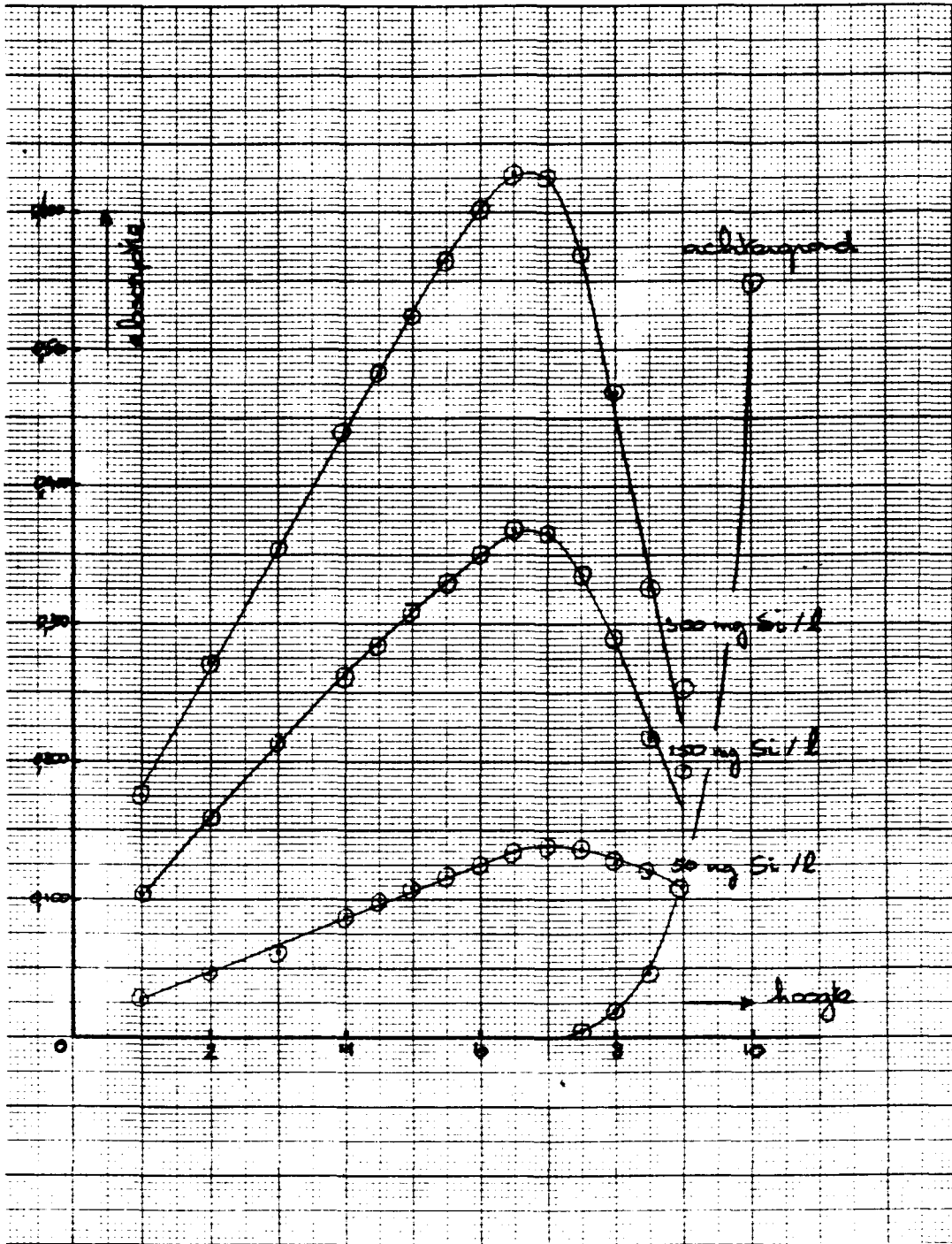
Bij de bepaling van silicium is gebleken dat uitsluitend een $C_2H_2-N_2O$ -vlam kan worden gebruikt. De verhouding tussen acetyleen en lachgas is hierbij zeer belangrijk. De invloed van de acetyleen-flow op de gevoeligheid is nagegaan bij een vaste lachgas-flow van 20 eenheden. In figuur 1 is deze relatie gegeven. De optimale gevoeligheid wordt gevonden bij een acetyleen-flow van 50 eenheden. Bij deze flow begint er echter snel koolafzetting op de brander plaats te vinden, waardoor de effectiviteit van de atomisatie sterk terugloopt. Regelmatig schoonmaken is dan ook noodzakelijk, ook al omdat het gevaar van vlaminslag niet ondenkbeeldig is. Door de keuze van een flowverhouding van 45/20 eenheden wordt de koolafzetting verminderd, terwijl de gevoeligheid minimaal beïnvloed wordt.

2.4 Branderhoogte.

De invloed van de branderhoogte is nagegaan door drie standaarden te meten bij toenemende hoogte. De metingen zijn verricht met een $C_2H_2-N_2O$ -flowverhouding van 45/20 eenheden. In figuur 2 is de relatie tussen de branderhoogte en de gevoeligheid gegeven. De grafiek vertoont een duidelijk optimum voor een branderhoogte $6\frac{1}{2}$ -7. Deze hoogte stemt overeen met een meetpunt in de vlam dat ongeveer 11 mm boven de branderopening ligt.



guur 1. Invloed van de acetyleenflow op de absorptie, bij een vaste lachgasflow.



Figuur 2. Invloed van de branderhoogte op de absorptie.

2.5 Ykkurve en gevoeligheid.

In figuur 3 is de ijkcurve gegeven zoals deze is gevonden na meting bij de gevonden meetkondities :

golflengte	: 251,6 nm
spektrale breedte	: 0,2 nm
vlam	: acetyleenflow "45" en lachgasflow "20"
branderhoogte	: 6½ - 7
lampstroom	: 40 mA
integratietijd	: 10 seconden

In het lineaire gedeelte van de curve wordt een gevoeligheid gevonden van 1,8 mg Si per liter. Dit is iets gunstiger dan de opgegeven gevoeligheid van 2,1 mg Si per liter.

2.6 Direkte concentratiemetingen.

De in figuur 3 gegeven ijkcurve heeft een vrijwel lineair gebied tot \pm 200 mg Si per liter. Boven deze waarde vindt er een lichte kromming plaats. De keuze van de ijkstandaarden is als volgt :

S1	: 100 mg Si per liter
S2	: 300 mg Si per liter
S3	: 500 mg Si per liter

Door de vorm van de ijkcurve is het mogelijk op drie standaarden te ijken.

Op deze wijze wordt een groot concentratiegebied bewerkt, dat goed aansluit op de te meten concentraties in tuinbouwkundige gewasmonsters. Gezien de ervaringen tijdens de metingen verdient het aanbeveling gebruik te maken van een uitgebreide standaardreeks.

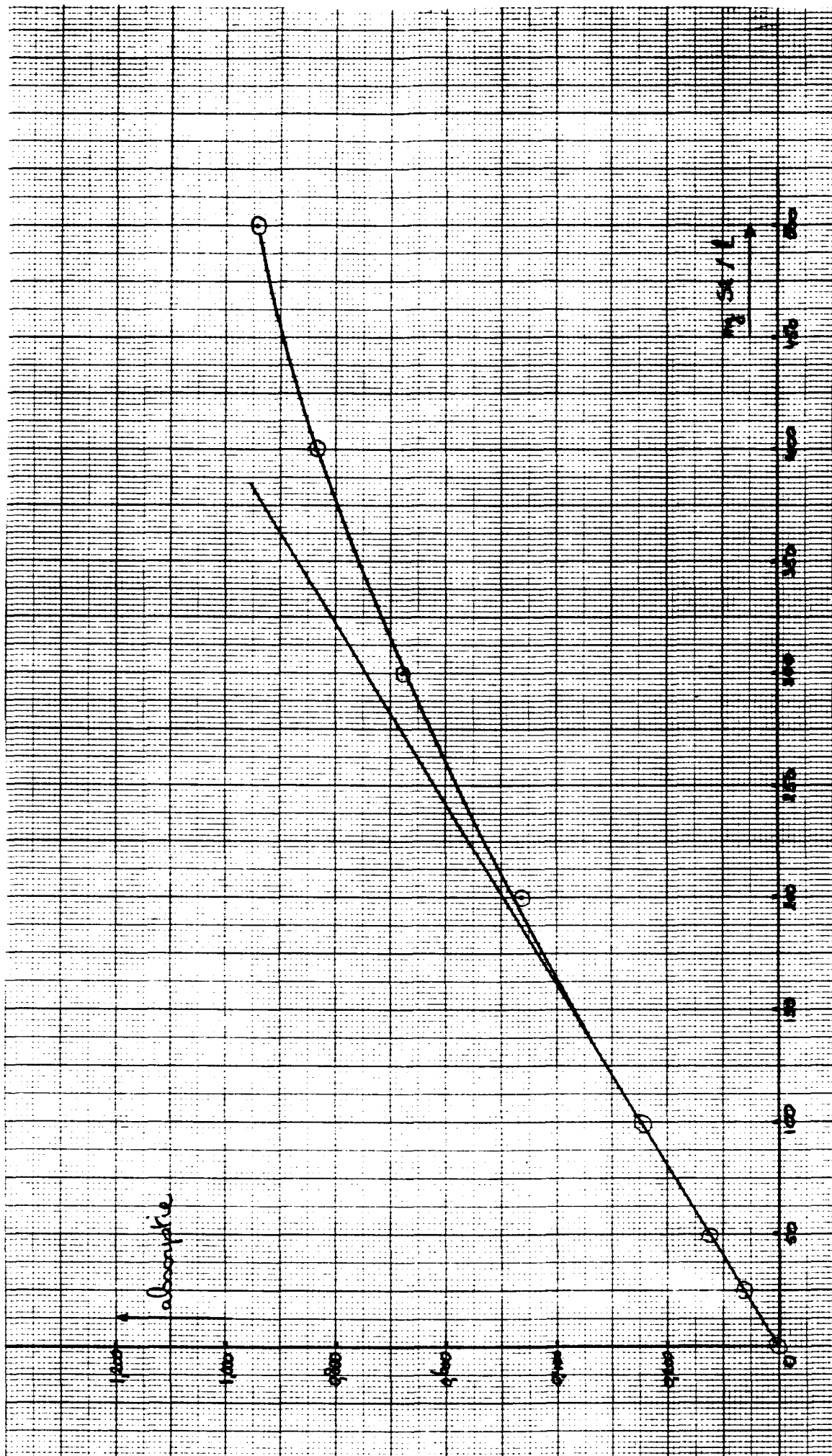
2.7 Bepalingsgrens.

Teneinde de bepalinggrens vast te stellen zijn zes standaardoplossingen twintig maal gemeten. De concentratieverhouding van de opeenvolgende standaarden bedroeg telkens 1:2. Hierbij werd steeds tussen elke standaardoplossing een blanco gemeten. De gemiddelde meetsignalen van de blanco's zijn in mindering gebracht op de meetsignalen van de standaardoplossingen. De meetsignalen moeten in overeenstemming zijn met de 1:2 concentratieverhoudingen. Wanneer dit niet het geval is, moeten standaardoplossingen met hogere concentraties gekozen worden. De bepalinggrens wordt vastgesteld volgens :

$$\text{bepalingsgrens} = \frac{\text{concentratie standaard} \times \text{standaardafwijking} \times 2}{\text{gemeten concentratie}}$$

st. opl. mg Si/l	\bar{m} mg Si/l	s.d. mg Si/l	v.c. %	bep. grens mg Si/l
0,25	0,33	0,165	50,1	0,25
0,50	0,51	0,177	34,8	0,35
1,00	0,98	0,184	18,9	0,38
2,00	1,98	0,234	11,8	0,47
4,00	3,98	0,206	5,2	0,42
8,00	8,18	0,343	4,2	0,67

Tabel 2. Schatting van de bepalinggrens van de siliciumbepaling in gewas.



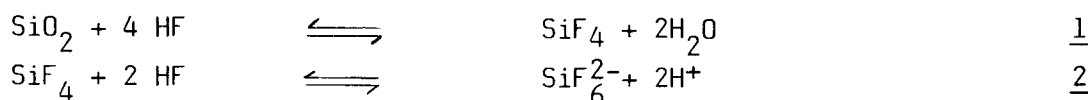
Figuur 3. Ykkurve Si-bepaling in gewas.

Bij concentraties van de standaarden $> 0,50 \text{ mg Si l}^{-1}$ blijken de verschillen tussen de meetsignalen evenredig te zijn aan de concentratieverschillen (tabel 2). Hieruit volgt dat $0,50 \text{ mg Si l}^{-1}$ boven de bepalingsgrens ligt. Dit blijkt ook uit de berekende waarden, waarmee een bepalingsgrens van gemiddeld $0,42 \text{ mg Si l}^{-1}$ gevonden is. Gezien de relatief hoge variatiecoëfficiënt bij gehalten $\leq 1,0 \text{ mg Si l}^{-1}$, zullen in de praktijk gehalten kleiner dan $1,0 \text{ mg Si l}^{-1}$ niet opgegeven kunnen worden. Deze waarde komt overeen met ca. $4 \text{ mmol Si kg}^{-1}$ in het gewas, bij toepassing van de in dit verslag opgenomen extraktiemethode.

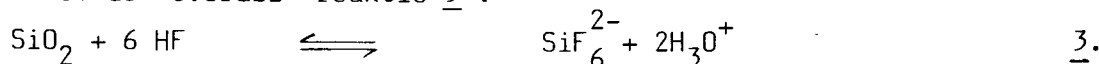
3 Onderzoek.

3.1 Algemeen.

De extractie van silicium uit het gewas berust op de reactie tussen silikaat en waterstoffluoride volgens :



In verdunde licht aangezuurde oplossingen die een grote overmaat fluoride ten opzichte van silikaat bevatten, wordt reactie 1 direkt gevolgd door reactie 2. Dit leidt tot de "overall" reactie 3 :



Door verhoging van temperatuur verschuift het evenwicht van reactie 2 naar links. Hierdoor kan het vluchtige SiF_4 verloren gaan. Ditzelfde zal kunnen gebeuren door toevoegen van een grote concentratie sterk zuur. Om deze redenen is gekozen voor een extractieoplossing die 1 M aan zoutzuur en 2,3 M aan waterstoffluoride is. Tevens moet de extractie bij kamertemperatuur uitgevoerd worden. De extractie kan gestoord worden door het ontstaan van het slecht oplosbare K_2SiF_6 . Deze verbinding wordt alleen gevormd bij hoge concentraties silicium en kalium. De literatuur geeft een verlies van 16% aan, met betrekking tot het siliciumgehalte, bij een concentratie van 1500 mg K en 500 mg Si per liter extractieoplossing. Bij de toegepaste extractieverhouding komt dit overeen met ongeveer 3800 mmol K en 1800 mmol Si per kg luchtdroog gewas. Een dergelijke combinatie van silicium- en kaliumconcentraties zijn in tuinbouwkundige monsters niet te verwachten.

3.2 Extraktiemethode.

Het uit de literatuur overgenomen analysevoorschrift maakt gebruik van een "end over end" - schudmachine. Het chemisch laboratorium heeft vooralsnog alleen de beschikking over roterende schudmachines. Nadeel van deze machines is, dat de extractie minder effectief is, dan bij de "end over end" - machines. Om deze reden is eerst de invloed van de schudduur nagegaan. Hiertoe is van een 6-tal monsters van het uitwisselingsonderzoek het siliciumgehalte met behulp van AAS bepaald bij een steeds langere schudduur op het hoogst toelaatbare toerental. De minimale schudduur is op 16 uur gesteld, omdat met de "end over end" - machine een nacht wordt geschud.

soort gewas	uitwiss. gemidd.	16	18	20	22	24	40	60
		schudduur (uur)						
lucerne	645	402	405	487	480	499	537	614
haver (graan)	66	39	34	48	45	57	56	57
spinazie	473	211	251	250	292	308	413	499
sla	824	299	353	403	420	525	840	783
potplant ?	112	96	90	101	98	101	104	109
lucerne	636	383	446	512	491	511	528	637
gem.	459	238	263	300	304	334	413	450

Tabel 3. Invloed van de schudduur op de extractie voor de bepaling van het siliciumgehalte in gewas. De resultaten zijn opgegeven in mmol Si per kg stoofdroog gewas.

Uit tabel 3 blijkt dat bij 16 uur schudden veel te lage waarden gevonden worden. Het gemiddelde resultaat is iets meer dan de helft van het gemiddelde resultaat van de andere laboratoria. Naarmate de schudduur wordt verlengd, neemt het gemiddelde resultaat toe. Na 40 uur schudden wordt nog ongeveer 10% te weinig terug gevonden. Pas bij 60 uur schudden geven alle resultaten een goede overeenstemming te zien. De mate van extractie lijkt ook afhankelijk te zijn van het soort monster. De monsters haver en potplant worden na 24 uur al redelijk teruggevonden, daarbij heeft langer schudden weinig invloed op het resultaat, dit kan ook het gevolg zijn van het vrij lage siliciumgehalte. Het slamonster heeft echter een hoog siliciumgehalte, maar geeft toch na 40 uur al een goede overeenstemming te zien.

Om bovenstaande redenen en omdat de monsters van het uitwisselingsonderzoek niet van tuinbouwgewassen afkomstig zijn, is deze proef herhaald met 4 monsters komkommerblad, 1 monster tomatenblad en 2 standaardmonsters.

monster	schudduur (uur)						
	16	18	20	24	40	60	
komkommer(blad)	1	311	323	328	328	332	334
	2	161	165	179	179	179	178
	3	89	94	100	104	99	104
	4	100	92	100	111	97	106
tomaat (blad)	4	9	11	7	11	7	
S1	71	79	75	93	89	82	
S3	32	43	39	43	39	42	

Tabel 4. Invloed van de schudduur op de extractie voor de bepaling van het siliciumgehalte in gewas. De resultaten zijn opgegeven in mmol Si per kg luchtdroog gewas.

Uit tabel 4 blijkt dat verlengen van de schudduur van weinig invloed is op de resultaten van komkommergewas. De schudduur van 16 uur geeft gemiddeld iets lagere resultaten. Een schudduur van minimaal 20 uur lijkt dan ook een veilige en praktisch goed uitvoerbare keuze.

3.3 Betrouwbaarheid van de methode.

Om een indruk van de betrouwbaarheid van de extractie en de meetmethode te krijgen zijn een aantal monsters volgens voorschrift (bijlage 1) gemeten. De analyseresultaten zijn vergeleken met de resultaten van de vakgroep Bodemkunde en Plantenvoeding van de Landbouw Hogeschool te Wageningen (LH). Dit instituut maakt gebruik van dezelfde extractie methode waarna het siliciumgehalte wordt bepaald met behulp van ICP.

soort gewas	LH	PTOG	soort gewas	LH	PTOG
spinazie	497	478	gerst - graan	30	31
	425	441		43	36
	573	442	tarwe - graan	11	11
	550	437		6	8
	609*	320*	mais - gewas	279	245
	486	463	gras	413	416
	580	462		244	222
	532	472	lucerne	568	596
	536	534	avocado-blad	50	48
	517	589	appel-vrucht	4	0
komkommer-					
vrucht	48	48	lupine-blad	37	29
paprika-vrucht	4	5	lelie-bol	109	80
sellerie-blad	1096	606	oliepalm-blad	481	483
-knol	56	55	biet - pulp	366	293
amaryllus -					
blad	42	38	mengmonster	230	208

Tabel 5. Analyse resultaten van de siliciumbepaling in gewas uitgevoerd door de Landbouw Hogeschool en het PTOG. De resultaten staan uitgedrukt in mmol Si per kg stoofdroog gewas.

De monsters zijn afkomstig van het uitwisselingsonderzoek, waarbij vijf maal in serie van zes monsters is gewerkt. In elk van deze series komt het spinazie-monster twee maal voor.

Er blijkt een goede overeenstemming te bestaan tussen de resultaten van het PTOG en de LH. Bij de berekening van de onderlinge relatie zijn twee waarnemingen buiten beschouwing gelaten, te weten het spinaziemonster gemerkt met * en het selleriebladmonster, daar tussen deze waarnemingen een dermate groot verschil is waardoor een vertekend beeld kan optreden. Als onderlinge relatie is gevonden :

$$y (\text{PTOG}) = 0,93 \times x (\text{LH}) - 1 ; r = 0,9819 \text{ en } n = 28.$$

Als gemiddelden zijn gevonden voor LH : 276 mmol Si per kg en voor PTOG : 256 mmol Si per kg. Uit de relatie blijkt dat de resultaten van het PTOG gemiddeld 7% lager uit vallen dan de resultaten van de LH. Een dergelijke afwijking was te verwachten gezien de herkomst van de monsters. Bij de tienvoudig herhaalde spinazie monsters wijkt één waarneming sterk af (gemerkt met *) en derhalve bij de

de berekening buiten beschouwing gelaten. De variatiecoëfficiënt, berekend uit de overige negen waarnemingen, bedraagt 10,5% voor het PTOG en 8,7% voor de LH bij gemiddelde resultaten van respectievelijk 480 mmol voor het PTOG en 522 mmol voor de LH. Hieruit blijkt dat de door het PTOG toegepaste methode een iets grotere afwijking geeft dan de door de LH toegepaste methode. Dit kleine verschil wordt waarschijnlijk veroorzaakt door variatie in de schudduur, die tussen de 20 en 24 uur lag.

3.4 Dupliceerbaarheid

In 48 komkommer monsters (blad en nerf) is het silicium-gehalte in duplo bepaald volgens voorschrift (bijlage 1). Uit deze analyseresultaten is de dupliceerbaarheid berekend. De waarnemingen zijn opgenomen in bijlage 3.

\bar{m} mmol Si kg ⁻¹	s.d. mmol Si kg ⁻¹	V.c. %	hoogste mmol Si kg ⁻¹	laagste mmol Si kg ⁻¹
261,0	12,89	4,94	1022	28

Tabel 6. Gemiddelde, standaardafwijking en variatiecoëfficiënt van 48 duplo-waarnemingen in komkommer.

De gevonden standaardafwijking en variatiecoëfficiënt zijn voldoende laag om te kunnen spreken van een goede dupliceerbaarheid. Tevens is van twee standaard-monsters het siliciumgehalte een aantal malen bepaald volgens voorschrift.

Monster	n	\bar{m} mmol Si kg ⁻¹	s.d. mmol Si kg ⁻¹	V.c. %	hoogste mmol Si kg ⁻¹	laagste mmol Si kg ⁻¹
S3	28	44,2	6,0	13,6	57	36
S5	18	26,7	6,2	23,2	36	16

Tabel 7. Resultaten van de bepaling van het siliciumgehalte in twee standaard-monsters.

De variatiecoëfficiënt van de standaardmonsters is aan de hoge kant. Dit kan mogelijk veroorzaakt worden door de vrij lage concentraties. Een verder onderzoek naar de mogelijkheden van deze analysemethode voor andere gewassen dan komkommer zal dan ook noodzakelijk zijn. Hierbij kan speciaal gedacht worden aan sla, waarin hoge concentraties silicium (tot 1500 mmol per kg droog gewas) kunnen voorkomen, getuige analyseresultaten vanuitwisselingsmonsters.

4. Samenvatting

In het eerste gedeelte van dit verslag is het onderzoek naar de optimalisering van de meetcondities van het toegepaste AAS-instrument beschreven. Bij toepassing van hetgeen daarbij gevonden is, wordt een meettraject bewerkt van 0 tot 500 mg Si per liter, dit komt overeen met 0 tot 1780 mmol Si per kg in het gewas bij een extractieverhouding van 1:100. In het lineaire gebied (tot 200 mg Si per liter) van de ijk-kurve is als gevoeligheid gevonden 1,8 mg Si per liter. Als meetgrens kan in praktijk 4 mmol Si per kg luchtdroog gewas aangehouden worden.

In het tweede gedeelte van dit verslag is het onderzoek naar een extraktiemethode beschreven. Als extraktievloeistof is een oplossing gekozen bevattende 1 M zoutzuur

aan 2,3 M waterstoffluoride. De effectiviteit van de extractie is nagegaan door de schudduur te variëren. Voor sommige gewassen is pas na 60 uur schudden een goed resultaat gevonden. Een schudduur van langer dan 20 uur bleek voor komkommergewas geen verdere verhoging van het analyseresultaat tot gevolg te hebben. De betrouwbaarheid van de methode is getoetst door vergelijking van resultaten met die van de vakgroep Bodemkunde en Plantenvoeding van de Landbouw Hogeschool te Wageningen. De resultaten van het PTOG van 28 diverse gewassen bleken ongeveer 7% lager te zijn. De variatiecoëfficiënt van 9 waarnemingen in eenzelfde spinazie-monster bedroeg 10,5%, bij een gemiddelde resultaat van 480 mmol Si per kg luchtdroog gewas. Voor 48 duplowaarnemingen in komkommergewas is een variatiecoëfficiënt van 4,9% gevonden bij een gemiddelde van 261 mmol Si per kg met als uitersten 28 en 1022 mmol Si per kg.

5. Konklusie

Aan de beschreven analysemethode kleven enkele nadelen. In de eerste plaats moet door het gebruik van waterstoffluoride elk contact met glaswerk absoluut vermeden worden. Hiertoe was het verstuiersysteem van het toegepaste AAS-instrument uitgerust met een 'flow-spoiler', bestaande uit metalen delen met kunststof coating. In de tweede plaats is het gebruik van een lachgas-acetyleen-vlam noodzakelijk. Door de hoge temperatuur die nodig is voor de excitatie van silicium atomen wordt een acetyleen-rijk mengsel toegevoerd. Hierdoor ontstaat snel koolaanslag op de brander dat niet alleen gevaarlijk is (vlaminslag!), maar ook de herhaalbaarheid van de metingen sterk negatief beïnvloedt.

Een voordeel is de in principe eenvoudige ontsluiting van het materiaal. Bij een voldoende lange extraktietijd wordt afhankelijk van het soort gewas een variatie tussen duplowaarnemingen van 5 à 10% gevonden. Deze waarde lijkt voldoende om grote concentratieverschillen goed aan te kunnen tonen. Voor concentraties lager dan 50 mmol Si per kg zal echter rekening gehouden moeten worden met grotere relatieve verschillen in duplowaarnemingen. De absolute meetgrens is vastgesteld op 4 mmol Si per kg luchtdroog gewas bij een inzetverhouding van 1:100.

Een tweede voordeel is de grootte van het concentratiegebied dat wordt bewerkt, hierdoor is het mogelijk vrijwel alle monsters zonder verdunning te meten.

Aan de hand van de opgedane ervaringen kan gesteld worden dat de bepaling van silicium in gewas met behulp van AAS na extractie met HCl-HF vrij eenvoudig en voldoende betrouwbaar uitgevoerd kan worden, mits vooraf de geldigheid van de methode ten aanzien van het te analyseren materiaal is vastgesteld. Bij extreem hoge Si-gehalten moet tevens worden geattendeerd op eventueel hoge K-gehalten welke combinatie bij gelijktijdig voorkomen tot te lage uitkomsten kan leiden.

6. Literatuur

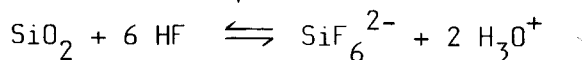
- Musil, J. and M. Nehasilova.
Interferences in the atomic-absorption determination of silicon. Talanta. Vol 23. pp. 729-731 (1976).
- Novozamsky, I., R. van Eck and V.J.G. Houba.
A rapid determination of silicon in plant material.
Commun. in soil sci. Plant anal., 15 (3), pp. 205-211 (1984).
- Scobbie, R.
The determination of boron, silicon and tungsten by atomic absorption-spectroscopy.
Technical Topics. Varian Techtron Pty. Ltd. (1973).

Bijlage 1.1

Siliciumbepaling in gewas

Principe

Het luchtdroge gewas wordt geëxtraheerd met een extractieoplossing bestaande uit 1 M HCl en 2,3 M HF. Het in het gewas aanwezige silicium vormt met fluoride het oplosbare siliciumhexafluoride volgens:



Het geëxtraheerde silicium wordt geanalyseerd door middel van atoomabsorptiespektrometrie bij $\lambda = 251,6$ nm met behulp van een Si-hollekathode lamp. Als excitatiebron wordt een oxiderende acetyleen-lachgasvlam toegepast (5 cm brander).

Reagentia

zoutzuur 38% p.a.

Waterstoffluoride, 40% p.a.

Extraktieoplossing, 1 M HCl; 2,3 M HF

- voeg toe aan 820 ml ged. H₂O: 80 ml HCl 38% p.a. en 100 ml HF 40%. Bewaren in polyethyleen fles.

Siliciumstandaardoplossing, 1000 mg Si per liter

- vul de inhoud van 1 ampul Titrisol nr. 9947 aan tot 1,0 liter met ged. H₂O. Bewaren in polyethyleen fles

Standaardreeks, 0-500 mg Si per liter in 1 M HCl en 2,3 M HF.

Uitvoering van de analyse

Weeg 200 mg luchtdroog en gemalen gewas af in een polyethyleenflesje van 50 ml. Voeg toe 20 ml extractieoplossing. Schud langdurig zo krachtig mogelijk. Gebleken is dat voor tuinbouwkundige gewassen als komkommer, sla en spinazie kan worden volstaan met een schudduur van 20 uur bij toepassing van een staande schudbeweging. Filtreer over gehard, middel snel filtreerpapier, zoals Whatman 540. Bepaal silicium in de extrakten door middel van atoomabsorptiespektrometrie volgens het bij het instrument behorend voorschrift. Kontakt met glas moet absoluut vermeden worden!

Berekening

De via de standaardkurve verkregen resultaten staan in mg Si per liter. Berekening in mmol Si per kg luchtdroog gewas volgens:

$$\text{aflezing} \times 3,56 \quad \left(= \frac{100}{28,09} \right)$$

De gemiddelde eindresultaten opgeven op 1 mmol Si per kg stoofdroog gewas nauwkeurig.

Si - XX02 meetvoorschrift PE-5000 na HCl-HF-extractie

Siliciumstandaardoplossing: 1000 mg Si l⁻¹

Vul de inhoud van 1 ampul Titrisol m 9947 aan tot 1,0 l met ged. H₂O

Standaardreeks:

0 - 25 - 50 - 100 - 200 - 300 - 400 - 500 mg Si l⁻¹

0 mg Si l⁻¹: 0,0 ml standaardoplossing doseren in een polypropyleenmaatkolf van 100 ml, aanvullen tot ca. 75 ml met ged. H₂O, toevoegen 8 ml HCl 38% en 10 ml HF 40%, aanvullen met ged. H₂O.

25 mg Si l⁻¹: 2,5 ml ,,

50 mg Si l⁻¹: 5,0 ml ,,

100 mg Si l⁻¹: 10,0 ml ,,

200 mg Si l⁻¹: 20,0 ml ,,

300 mg Si l⁻¹: 30,0 ml ,,

400 mg Si l⁻¹: 40,0 ml ,,

500 mg Si l⁻¹: 50,0 ml ,,

Bereiding van de meetoplossing

De verkregen extracten kunnen direkt gemeten worden.

Instelling PE-5000 als AAS-instrument

0.1 kaart XX02-A, brander 5 cm, Turrat A.
0.8 $6\frac{1}{2}$ - 7

Berekening

De verkregen resultaten zijn uitgedrukt in mg Si per liter. Vermenigvuldiging van de resultaten met de faktor 3,56 geeft mmol Si per kg luchtdroog gewas. Eventuele extra verdunningen apart in berekening brengen.

Bijlage 3

Analyseresultaten van de duplo-bepalingen van silicium in 48 monsters komkommergewas. De resultaten zijn uitgedrukt in mmol Si per kg luchtdroog gewas.

Anal. nr.	merk	e	d	anal. nr.	merk	e	d
8502-139	luc. bl. 1	76	81	8502-689	Mil. bl. 1	171	166
-140	2	234	249	-690	oud	2 645	591
-141	3	349	355	-691	3	991	1022
-142	4	81	87	-692	4	154	163
-143	5	257	246	-693	5	414	411
-144	6	360	348	-694	6	876	844
-145	luc. st. 1	35	38	-695	luc. bl. 1	119	119
-146	2	73	76	-696	oud	2 463	451
-147	3	90	110	-697	3	884	929
-148	4	36	43	-698	4	139	142
-149	5	66	76	-699	5	441	431
-150	6	87	93	-700	6	765	712
-151	Mil. bl. 1	74	92	-701	Mil. bl. 1	75	77
-152	2	209	238	-702	jong	2 197	178
-153	3	310	337	-703	3	519	495
-154	4	68	75	-704	4	49	58
-155	5	217	216	-704	5	206	216
-156	6	291	291	-706	6	490	476
-157	Mil. st. 1	36	40	-707	Luc. bl. 1	80	86
-158	2	62	70	-708	jong	2 332	324
-159	3	85	93	-709	3	413	391
-160	4	28	44	-710	4	93	105
-161	5	58	70	-711	5	253	256
-162	6	83	88	-712	6	459	468