

Bibliotheek  
Proefstation  
Naaldwijk

A  
2  
E  
23

PROEFSTATION VOOR TUINBOUW ONDER GLAS TE NAALDWIJK

Onderzoek naar verbetering van de sulfaatbepaling in gewas

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

April 1993

Intern verslag nr 7

BIBLIOTHEEK  
PROEFSTATION VOOR TUINBOUW  
ONDER GLAS TE NAALDWIJK

2217357

A  
2  
E  
23

## INHOUDSOPGAVE

Pagina

Samenvatting	1
1. Inleiding	2
2. Bepaling van de invloed van verschillende zuur-sulfaatoplossingen op de kwaliteit van de ijklijn	2
2.1 De invloed van zoutzuur en salpeterzuur op ijklijnen in azijnzuur	2
2.2 De invloed van verschillende zuur-sulfaatoplossingen op ijklijnen in water	3
3. Onderzoek naar de bepaling van het sulfaatgehalte in gewas	4
3.1 Oriënterend onderzoek	4
3.2 Ontwikkeling van een nieuwe bepalingsmethode van het sulfaatgehalte in gewas	6
3.2.1 Inleiding	6
3.2.2 Bepaling van de detectiegrens van de nieuwe methode	6
3.2.3 Vergelijking van de verschillende methoden	7
3.3 De invloed van calcium op de sulfaatmeting	9
4. Resultaten	10
5. Conclusie	11
Literatuur	12
Figuur 1 t/m 4	
Bijlage 1 en 2	

## SAMENVATTING

Het sulfaatgehalte in gewas wordt na extractie met 0,5 M azijnzuur turbidimetrisch bepaald als troebeling van bariumsulfaat. Uit eerder onderzoek is gebleken dat de ijklijn van deze bepaling te verbeteren is door het toevoegen van salpeterzuur aan de meetoplossing. Ter optimalisatie van de ijklijn is de invloed van verschillende zuur-sulfaatoplossingen hierop onderzocht. Gebleken is dat een oplossing van 0,075 mM sulfaat in 0,5 M salpeterzuur/0,5 M zoutzuur het best voldeed en een rechte ijklijn gaf.

Voor de ontwikkeling van een nieuwe bepalingsmethode voor sulfaat in gewas, die gebaseerd is op bovengenoemde oplossing en op een extractie met water, zijn 20 monsters geanalyseerd volgens de oude en de nieuwe methode en met behulp van ionchromatografie. Hierbij is gebleken dat lage sulfaatgehalten met de nieuwe methode sneller teruggevonden werden, doch dat enkele andere sulfaatgehalten met de nieuwe methode lager waren dan met de oude. Een grafische vergelijking, waarbij de resultaten van de nieuwe methode zijn uitgezet tegen die van de oude methode leverde een rechte lijn op met de vergelijking  $Y = 0,955 * X - 4,0$  met een correlatiecoëfficiënt van 0,976. Dit houdt in dat in het algemeen de sulfaatgehalten volgens de nieuwe methode iets lager zijn dan die volgens de oude.

Om een verklaring te vinden voor de soms grote verschillen in resultaten is de invloed van calcium op de sulfaatmeting onderzocht. Calcium kan onder bepaalde omstandigheden met sulfaat een neerslag vormen, dat de sulfaatbepaling kan storen. Gemeten zijn de sulfaat- en calciumgehalten in verschillende extracten. Er was echter geen relatie tussen deze twee te ontdekken.

De oorzaak van de soms grote verschillen tussen de resultaten van beide bepalingen is niet duidelijk. De voorkeur wordt gegeven aan de nieuwe bepalingsmethode omdat deze door de rechte ijklijn in het lage gebied gevoeliger is. Dit is belangrijk omdat veel monsters een laag sulfaatgehalte hebben. Een ander voordeel is dat de extractie te combineren is met de extractie voor de nitraat- en chloridebepalingen, waardoor wat tijdwinst optreedt.

## 1. INLEIDING

Het sulfaatgehalte in gewas werd voorheen bepaald door extractie van het gewas met azijnzuur, gevolgd door turbidimetrie. Dit is een techniek waarbij een component spectrofotometrisch bepaald wordt na reactie met een neerslagvormende stof. Deze turbidimetrische bepaling van de sulfaatconcentratie vindt ook plaats bij de bepaling van het totaal-zwavelgehalte in gewas. Uit onderzoek naar deze bepaling [1] is gebleken dat de ijklijn verbeterde door het toevoegen van salpeterzuur aan de meetoplossing.

De meting van het sulfaatgehalte vindt plaats in gekleurde extracten waarvoor bij de meting gecorrigeerd moet worden. Wanneer de ijklijn in het lage gebied minder gevoelig is, kunnen lage sulfaatgehalten wegvallen tegen de soms sterke kleur van het extract. Omdat lage sulfaatgehalten veel voorkomen, moet dus geprobeerd worden om de ijklijn, met name in het lage gebied, gevoeliger te maken.

In dit verslag is het onderzoek beschreven naar de verbetering van de ijklijn door het uitproberen van diverse zuur-sulfaatoplossingen. Tevens is onderzoek gedaan naar water als extractiemiddel in plaats van azijnzuur. Het voordeel hiervan is dat de extractie dan gecombineerd kan worden met de nitraat- en chloride-extractie. Hiertoe is de huidige methode vergeleken met verschillende andere methoden door in 20 monsters het sulfaatgehalte te bepalen en de resultaten te vergelijken.

## 2. BEPALING VAN DE INVLOED VAN VERSCHILLENDE ZUUR-SULFAAT OPLOSSINGEN OP DE KWALITEIT VAN DE IJKLIJN

### 2.1 De invloed van zoutzuur en salpeterzuur op ijklijnen in azijnzuur

Uit onderzoek ter verbetering van de totaal-zwavel bepaling in gewas is gebleken dat salpeterzuur een gunstig effect heeft op de kwaliteit van de ijklijn. De ijklijn werd steiler en rechter wanneer deze bereid werd met salpeterzuur in plaats van met zoutzuur [1]. Dit effect is mogelijk ook te bewerkstelligen bij de sulfaatbepaling in gewas.

Om dit te onderzoeken is de ijklijn, bereid volgens voorschrift XX02-3.17 [2], vergeleken met eenzelfde ijklijn, bereid met een zuur-sulfaat oplossing die 0,5 M salpeterzuur en 0,075 mM sulfaat bevat. Van de ijklijnen zijn de regressiecoëfficiënten berekend, welke vermeld staan in tabel 1. Een voorbeeld van beide ijklijnen is afgebeeld in fig 2.1.

Tabel 1: Overzicht van de regressiecoëfficiënten van de gemeten ijklijnen. De helling en correlatiecoëfficiënt van de HCl-sulfaat-ijklijnen zijn berekend over het rechte gedeelte.

	helling	intercept	corr. coëff.
HCl-sulfaat	0,136	nvt	0,9995
	0,134	nvt	0,9975
HNO <sub>3</sub> -sulfaat	0,133	0,032	0,9992
	0,133	0,029	0,9982

Uit fig 1 is op te maken dat de ijklijn met salpeterzuur recht is, terwijl de ijklijn met zoutzuur in het lage gebied een kromming vertoont. Uit tabel 1 is op te maken dat de regressiegegevens van beide ijklijnen niet significant verschillen. De rechte ijklijn is echter in het lage meetgebied gevoeliger dan de kromme, zodat gesteld kan worden dat vervanging van zoutzuur door salpeterzuur ook bij deze bepaling de ijklijn verbetert.

## 2.2 De invloed van verschillende zuur-sulfaat oplossingen op ijklijnen in water

Omdat voor de sulfaatbepaling met de ionchromatograaf het gewas wordt geëxtraheerd met water, kan worden aangenomen dat dit ook mogelijk is voor de turbidimetrische sulfaatbepaling. Een voordeel hiervan is dat de extractie dan gecombineerd kan worden met die voor de nitraat- en chloridebepaling.

Om een goede ijklijn voor de sulfaatbepaling in water te vinden is op een ijklijn van 0 - 0,60 - 1,2 - 1,8 - 2,4 - 3,0 mM sulfaat in water de invloed van de volgende zuur-sulfaat oplossingen getest:

- A - 0,075 mM sulfaat in
  - 1. 0,25 M zoutzuur
  - 2. 0,50 M zoutzuur
  - 3. 1,0 M zoutzuur
  - 4. 1,5 M zoutzuur
- B - 0,075 mM sulfaat in
  - 1. 0,25 M salpeterzuur
  - 2. 0,50 M salpeterzuur
  - 3. 1,0 M salpeterzuur
  - 4. 1,5 M salpeterzuur
- C - 0,075 mM sulfaat in
  - 1. 0,25 M zoutzuur/0,25 M salpeterzuur
  - 2. 0,50 M zoutzuur/0,50 M salpeterzuur
  - 3. 1,0 M zoutzuur/1,0 M salpeterzuur
  - 4. 0,10 M zoutzuur/0,50 M salpeterzuur
  - 5. 0,50 M zoutzuur/1,0 M salpeterzuur
  - 6. 0,75 M zoutzuur/1,5 M salpeterzuur

Gezocht wordt naar een geheel rechte ijklijn, omdat deze een constante gevoeligheid heeft in het hele concentratiegebied. In figuur 2 zijn voorbeelden van alle ijklijnen weergegeven. Hierin is te zien dat alleen de ijklijnen B3, C2 en C4 geheel lineair zijn. Van deze ijklijnen staan de regressiegegevens vermeld in tabel 2.

Tabel 2: Regressiegegevens van de ijklijnen B3, C2 en C4.

ijklijn	helling	intercept	corr. coëff.
B3	0,176	0,003	0,9973
	0,180	0,000	0,9974
C2	0,151	0,026	0,9988
	0,154	0,027	0,9989
C4	0,143	0,034	0,9992
	0,145	0,032	0,9998

Te zien is dat ijklijn B3 de hoogste helling heeft, maar een wat lagere correlatiecoëfficiënt. Dit komt doordat één punt buiten de lijn valt (fig 2). De voorkeur is uitgegaan naar C2 omdat deze lijn een iets hogere helling heeft, en dus iets gevoeliger is.

### 3. ONDERZOEK NAAR DE BEPALING VAN HET SULFAATGEHALTE IN GEWAS

#### 3.1 Oriënterend onderzoek

Ter oriëntatie is de oorspronkelijke bepaling (1) vergeleken met twee andere bepalingen (2 en 3). Alle bepalingen zijn uitgevoerd volgens XX02-2.09/3.17.

- 1 - Extractie met azijnzuur en meting met zoutzuur-sulfaatoplossing
- 2 - Extractie met azijnzuur en meting met 0,075 mM sulfaat in 0,5 M salpeterzuur
- 2 - Extractie met water en meting met 0,075 mM sulfaat in 0,5 M salpeterzuur

Een serie van 10 monsters is volgens bovenstaande methoden in enkelvoud gemeten. De resultaten staan vermeld in tabel 3 en de regressiegegevens van de verschillende ijklijnen in tabel 4.

Tabel 3: Resultaten van de drie verschillende sulfaatbepalingen in mmol sulfaat/kg stoofdroog gewas.

Nr	Gewas	1	2	3
1	Andijvie	92	93	76
2	Aubergine, blad	82	89	85
3	Aubergine, vrucht	0	0	24
4	Gerbera, blad	30	34	28
5	Paprika, vrucht	0	0	26
6	Paprika, blad	164	163	153
7	Paprika, steel	180	186	202
8	Veldsla	32	39	19
9	Tomaat, blad (8502)	208	223	218
10	Komkommer, blad (8602)	105	108	105
Gemiddeld		89	94	94

Tabel 4: Regressiegegevens van de ijklijnen van methode 1, 2 en 3.

Bij 1 is in plaats van het intercept het snijpunt van de ijklijn met de verticale as vermeld, omdat deze ijklijn in het lage gebied krom loopt. De helling en de correlatiecoëfficiënt zijn hierbij berekend vanaf 1,2 mM sulfaat.

	helling	intercept	corr. coëff.
1	0,134	0,030	0,9998
2	0,137	0,029	0,9975
3	0,145	0,024	0,9969

De resultaten van methode 1 en 2 komen goed met elkaar overeen. De resultaten van methode 3 komen gedeeltelijk overeen met die van 1 en 2. Opvallend is dat in de monsters 3 en 5 bij methode 3 wel sulfaat teruggevonden wordt en bij methode 1 en 2 niet. Dit komt doordat ijklijn 3 een wat hogere helling en een wat lager intercept heeft. Gemiddeld komen de monsters goed met elkaar overeen. Er moet bij deze beschouwing echter rekening gehouden worden met het feit dat de bepalingen enkelvoudig zijn uitgevoerd, waardoor eventuele afwijkingen door bijvoorbeeld verontreinigingen niet opvallen.

### 3.2 Ontwikkeling van een nieuwe bepalingmethode voor het sulfaatgehalte in gewas

#### 3.2.1 Inleiding

Met behulp van de resultaten van 2.2 en 3.1 is een nieuwe meetmethode voor het sulfaatgehalte ontwikkeld. Deze is gebaseerd op extractie van gewas met water volgens XX02-2.07 en staat beschreven in bijlage 1.

De detectiegrens van de nieuwe methode is bepaald aan de hand van sulfaatoplossingen met steeds een factor 2 verschil in concentratie. Vervolgens zijn de nieuwe en de oude bepalingmethode (XX02-2.08/3.17) met elkaar vergeleken door 20 monsters volgens beide methoden in drievoud te meten. Ter vergelijking zijn de waterextracten met de ionchromatograaf geanalyseerd en is van enkele monsters ook met de gebruikelijke ionchromatografische methode het sulfaatgehalte bepaald (XX02-2.12/3.21).

#### 3.2.2 Bepaling van de detectiegrens van de nieuwe methode

Voor de bepaling van de detectiegrens van de nieuwe methode zijn de in tabel 5 vermelde sulfaatoplossingen gemaakt in water. De absorpties, gemeten ten opzichte van demiwater, zijn eveneens in tabel 5 weergegeven.

Tabel 5: Meetresultaten van de detectiegrensbepaling van de nieuwe sulfaatbepaling in gewas. Hierin is de concentratie weergegeven in mM sulfaat en is A de absorptie bij 450 nm.

Conc	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>gem</sub>
0,00	0,014	0,014	0,014
0,01	0,017	0,015	0,016
0,02	0,018	0,014	0,016
0,04	0,019	0,015	0,018
0,08	0,023	0,018	0,021
0,16	0,032	0,029	0,031
0,32	0,065	0,060	0,063
0,64	0,127	0,125	0,126
1,28	0,240	0,219	0,230



In fig 3 zijn de gegevens uit tabel 5 grafisch weergegeven. Te zien is dat vanaf 0,08 mM sulfaat de punten goed op de lijn liggen. Dit komt overeen met een bepalingsgrens van 4 mmol sulfaat/kg luchtdroog gewas. Dit is hoger dan de bepalingsgrens van de oude bepaling, welke 1 mmol sulfaat/kg luchtdroog gewas bedraagt. Er moet echter opgemerkt worden dat de bepalingsgrens voor beide bepalingen veel hoger kan liggen wanneer het sulfaatgehalte bepaald wordt in sterk gekleurde extracten.

### 3.2.3 Vergelijking van de verschillende methoden

De monstersserie die voor de vergelijking van de verschillende methoden gebruikt is, bevat ook de monsters van het eerdere onderzoek, die beschreven staan in tabel 3. Een totaaloverzicht van de geanalyseerde monsters staat in tabel 6.

Tabel 6: Overzicht geanalyseerde monsters

Nr	Gewas	Nr	Gewas
1	Andijvie	11	Roos, steel
2	Aubergine, blad	12	Freesia, blad
3	Aubergine, vrucht	13	Chrysant, blad
4	Gerbera, blad	14	Gerbera, blad
5	Paprika, vrucht	15	Paprika, vrucht
6	Paprika, blad	16	Tomaat, blad
7	Paprika, steel	17	Paprika, blad
8	Veldsla	18	Tomaat, vrucht
9	Aster, steel	19	Tomaat, blad (8502)
10	Sla	20	Komkommer, blad (8602)

Van de onderzochte methoden zijn in tabel 7 de gemiddelde waarden en de variatiecoëfficiënten van de resultaten weergegeven. Een totaaloverzicht van de metingen is terug te vinden in bijlage 2.

Tabel 7: Resultaten van de drie onderzochte methoden in mmol sulfaat/kg stoofdroog gewas. Hierin zijn  $G_{HAc}$ ,  $G_{H_2O}$  en  $G_{IC,1}$  en  $G_{IC,2}$  respectievelijk de sulfaatgehalten gevonden volgens de oude methode, de nieuwe methode, de extract-analyse met de ionchromatograaf en de normale analyse met de ionchromatograaf. VC is de variatiecoëfficiënt in %.

Nr	$G_{HAc}$	VC	$G_{H_2O}$	VC	$G_{IC,1}$	VC	$G_{IC,2}$	VC
1	86	6,4	51	4,1	76	12,7	99	0
2	83	1,8	70	4,1	80	1,4		
3	<1	-	9	26,6	18	8,6		
4	32	6,6	24	11,0	19	13,5		
5	<1	-	1	-	29	7,9		
6	171	4,4	122	3,4	137	2,8	154	3,7
7	187	3,5	208	2,4	178	3,4	191	3,0
8	36	12,7	17	18,3	33	4,6		
9	12	9,4	6	27,0	22	5,3		
10	37	6,7	45	9,3	52	6,9		
11	1	0	14	14,5	26	13,9	19	0
12	36	8,8	40	14,8	49	8,2		
13	23	15,5	25	4,0	30	1,9		
14	8	60,4	8	21,7	8	15,1		
15	<1	-	4	70,7	28	4,1		
16	280	4,1	287	2,0	275	1,5		
17	103	2,0	68	8,9	79	0		
18	26	26,9	5	114	26	2,2	24	3,0
19	216	3,3	198	4,3	197	3,9	213	0,7
20	109	5,8	100	0,6	90	4,1	103	4,1
Gemidd:	72	10,5	65	19,0	73	6,1		

Uit tabel 7 blijkt dat de sulfaatgehalten bij de nieuwe methode iets lager uitkomen. De gemiddelde variatiecoëfficiënt is wat hoger, doordat de sulfaatgehalten van de monsters 3 en 15 volgens de oude methode kleiner zijn dan 1 en volgens de nieuwe methode tussen 1 en 10 mmol/kg liggen. Zeer lage gehalten hebben een hoge variatiecoëfficiënt, doch voor gehalten onder de bepalingsgrens is de variatiecoëfficiënt niet te bepalen. Ook bij monster 18 doet een dergelijk verschijnsel zich voor.

Bij de eerste ionchromatografische bepaling komen gehalten van minder dan 10 mmol sulfaat/kg nauwelijks voor omdat het hierbij mogelijk is het sulfaatgehalte in de meetoplossing te verhogen door het aanpassen van de verdunningsfactor. De sulfaatgehalten van IC,1 komen hierdoor gemiddeld weer iets hoger uit. In het algemeen komen de resultaten van IC,1 het meest overeen met de resultaten van de nieuwe methode. Dit zou echter een logisch gevolg kunnen zijn van het feit dat beide bepalingen in het zelfde extract zijn uitgevoerd. De monsters waarbij in het hogere gebied significante verschillen optreden tussen de oude en de nieuwe methode (dit zijn 1, 6, 7 en 19) zijn hierom bepaald met de normale ionchromatografische methode (XX02-2.12/3.21). De hierbij gevonden gehalten komen

het meest overeen met de resultaten van de oude methode. Omdat op grond van tabel 7 niet duidelijk vastgesteld kan worden in hoeverre de nieuwe methode overeenkomt met de oude, zijn in figuur 4 beide methoden tegen elkaar uitgezet. Dit resulteert in een rechte lijn die de vergelijking  $Y = 0,955 * X - 4,0$  volgt en een correlatiecoëfficiënt heeft van 0,976.

### 3.3 De invloed van calcium op de sulfaatmeting

In tabel 7 is te zien dat bij sommige monsters het sulfaatgehalte, volgens de nieuwe methode veel lager is dan dat volgens de oude methode. Een mogelijke oorzaak hiervan is de vorming van calciumsulfaat in de meetoplossing. Wanneer in het azijnzuurextract ook calcium vrijkomt, zou dit, net als het aan de meetoplossing toegevoegde barium, onder bepaalde omstandigheden een neerslag kunnen vormen met sulfaat.

Om een indicatie te krijgen van de hoeveelheid calcium die bij extractie in oplossing gaat en de invloed hiervan op de sulfaatmeting, zijn 7 monsters (in enkelvoud) geëxtraheerd volgens XX02-2.08 met respectievelijk 0,5 M azijnzuur, water en 1 M zoutzuur. Dit laatste is gekozen omdat een groot deel van het in de monsters aanwezige calcium hiermee vrij te maken is. In de extracten is het calciumgehalte gemeten volgens XX02-3.04 en het sulfaatgehalte volgens XX02-3.17 en bijlage 1. De resultaten van deze bepalingen staan vermeld in tabel 8.

Tabel 8: Resultaten van calcium-en sulfaatmetingen in mmol/kg na extractie in 0,5 M azijnzuur, water en 1 M zoutzuur.

nr	calcium			sulfaat		
	HAc	H <sub>2</sub> O	HCl	HAc	H <sub>2</sub> O	HCl
1	164	105	226	77	60	83
6	5	3	742	155	115	182
7	42	15	321	179	211	203
11	56	21	112	9	11	10
18	16	9	25	56	<1	17
19	328	251	355	195	189	216
20	1027	259	1045	108	107	111

De via azijnzuur- en waterextractie gevonden sulfaatgehalten in tabel 8 komen overeen met de al eerder gemeten waarden in tabel 7. Uit tabel 8 is af te leiden dat calcium geen invloed heeft op de sulfaatmeting. Bij monster 6 is te zien dat er nauwelijks verschil is tussen de calciumgehalten, gevonden met azijnzuur- en waterextractie, terwijl er toch een verschil in sulfaatgehalte is; een aanzienlijk hoger calciumgehalte in het zoutzuurextract leidt tot een veel minder groot

verschil in sulfaatgehalte tussen de azijnzuur- en zoutzuurextractie. Bij de overige monsters is een soortgelijk effect te ontdekken.

#### 4. RESULTATEN

Uit het onderzoek naar de verbetering van de sulfaatbepaling in gewas is het volgende gebleken:

- Een zuur-sulfaatoplossing van 0,075 mM sulfaat in 0,5 M zoutzuur en 0,5 M salpeterzuur geeft een rechte ijklijn met een acceptabele nauwkeurigheid en een hogere helling dan die van de ijklijn van de oude methode.
- De bepalingsgrens van de nieuwe methode bedraagt 4 mmol sulfaat/kg luchtdroog gewas. Dit is hoger dan de bepalingsgrens van de oude methode (1 mmol/kg), doch bij het meten in sterk gekleurde extracten kan de bepalingsgrens van beide methoden hierdoor veel hoger worden.
- Bij het vergelijken van de oude en de nieuwe methode valt op dat bij sommige monsters met de nieuwe methode aanzienlijk minder sulfaat wordt teruggevonden dan met de oude, en bij andere monsters aanzienlijk meer. Het verband tussen de oude en de nieuwe methode volgt de vergelijking  $Y = 0,955 * X - 4,0$  waarbij Y het sulfaatgehalte volgens de nieuwe, en X het sulfaatgehalte volgens de oude methode voorstelt. De correlatiecoëfficiënt van deze lijn bedraagt 0,976.
- Het in het extract aanwezige calcium heeft geen invloed op de sulfaatmeting.

Een overzicht van de verschillen tussen de oude en de nieuwe methode wordt hieronder gegeven.

##### Oude methode

- Kromme ijklijn; minder gevoelig in het lage meetgebied.
- Ijklijn past beter op de meetpunten.
- Bepalingsgrens 1 mmol/kg bij kleurloze oplossingen.
- Lage concentraties vallen veelal weg.
- Sommige monsters komen hoger uit.
- Extractie is niet te combineren.

##### Nieuwe methode

- Rechte ijklijn; gevoeliger in het lage meetgebied.
- Ijklijn past minder goed op de meetpunten.
- Bepalingsgrens 4 mmol/kg bij kleurloze oplossingen.
- Lage concentraties komen hoger uit.
- Sommige monsters komen lager uit.
- Extractie is te combineren met de nitraat- en chloride-extractie.

## 5. CONCLUSIE

Een voordeel van de nieuwe methode is dat de extractie te combineren is met de extractie voor de nitraat- en chloridebepalingen. Hierdoor treedt een tijdwinst op van ongeveer 1,5 uur per 25 monsters. Een ander voordeel is de rechte ijklijn, waardoor in het lage gebied een grotere gevoeligheid bewerkstelligd wordt.

Het verschil in bepalingsgrens van beide methoden is minder belangrijk omdat deze sterk verhoogd wordt door de bij deze bepaling noodzakelijke kleurcorrectie. De nauwkeurigheid van de ijklijnen voldoet in beide gevallen: Deze is bij beide methoden groter dan de nauwkeurigheid waarmee de monsters gemeten kunnen worden.

Voor de soms grote verschillen tussen de resultaten van beide bepalingen is geen duidelijke oorzaak aan te wijzen. Ook is niet duidelijk welke waarde nu de juiste is. Mogelijk wordt door extractie met water niet alle sulfaat uit het monster vrijgemaakt, waardoor een te laag sulfaatgehalte bepaald zou worden. Het is echter ook mogelijk dat door extractie met azijnzuur uit enkele verbindingen in het gewas zwavel vrijgemaakt wordt, dat als sulfaat in oplossing gaat. Hierdoor zou een te hoog sulfaatgehalte bepaald worden.

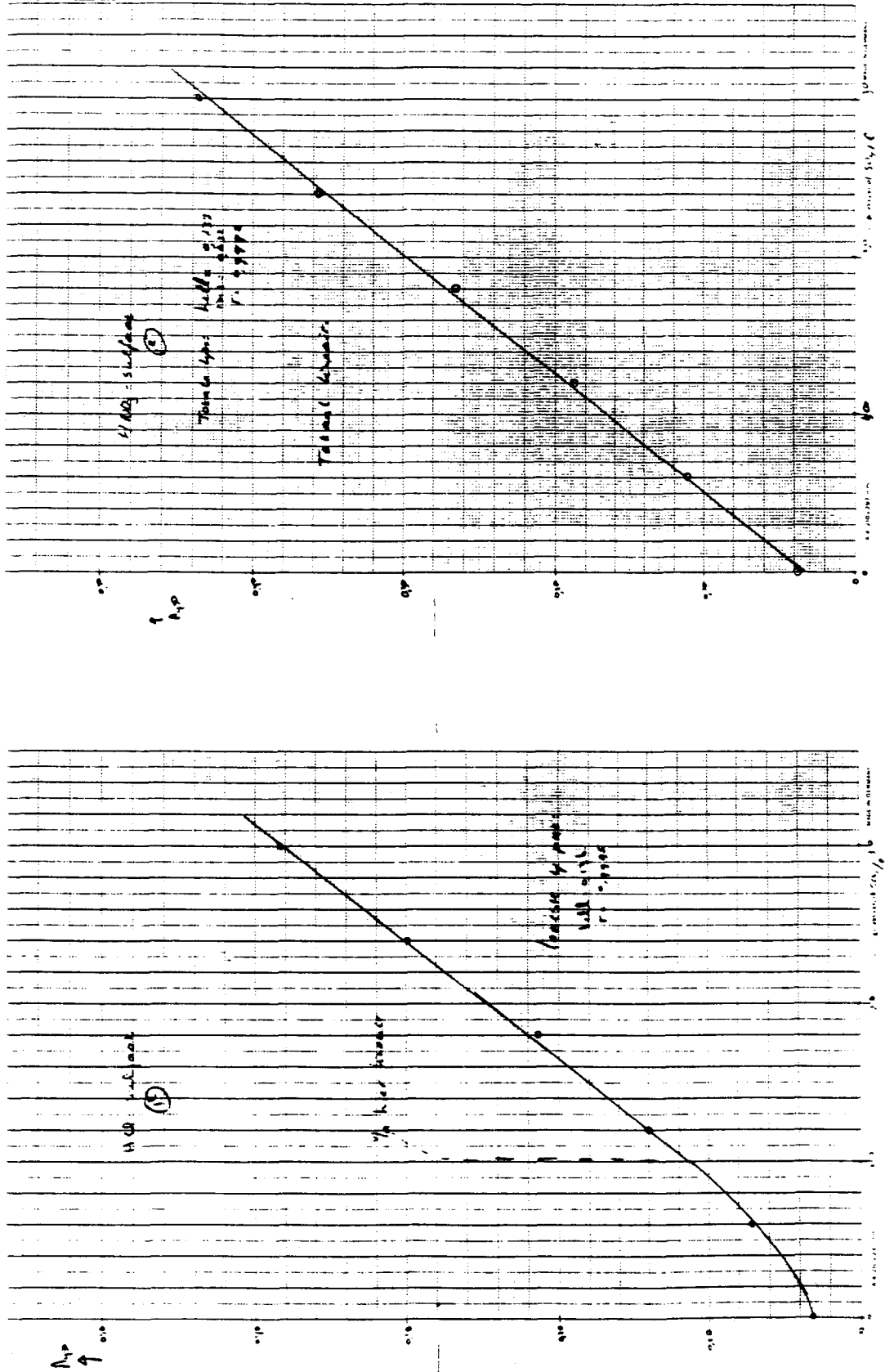
Omdat veel monsters een laag sulfaatgehalte hebben, gaat voorkeur uit naar de nieuwe methode, die in het lage gebied gevoeliger is dan de oude. Tevens is de tijdwinst een reden om de voorkeur te geven aan de nieuwe methode.

## LITERATUUR

- [1]: Arkesteijn, V.M.J., C.W. van Elderen.  
Verbetering van de bepaling van het totaal-zwavelgehalte in gewas.  
Naaldwijk, PTG. 1992. Intern verslag nr 68.
- [2]: Woestijne, W.R. van de.  
Voorschriftenbundel analyse-methoden gedroogd gewas.  
Naaldwijk, PTG. 1990.



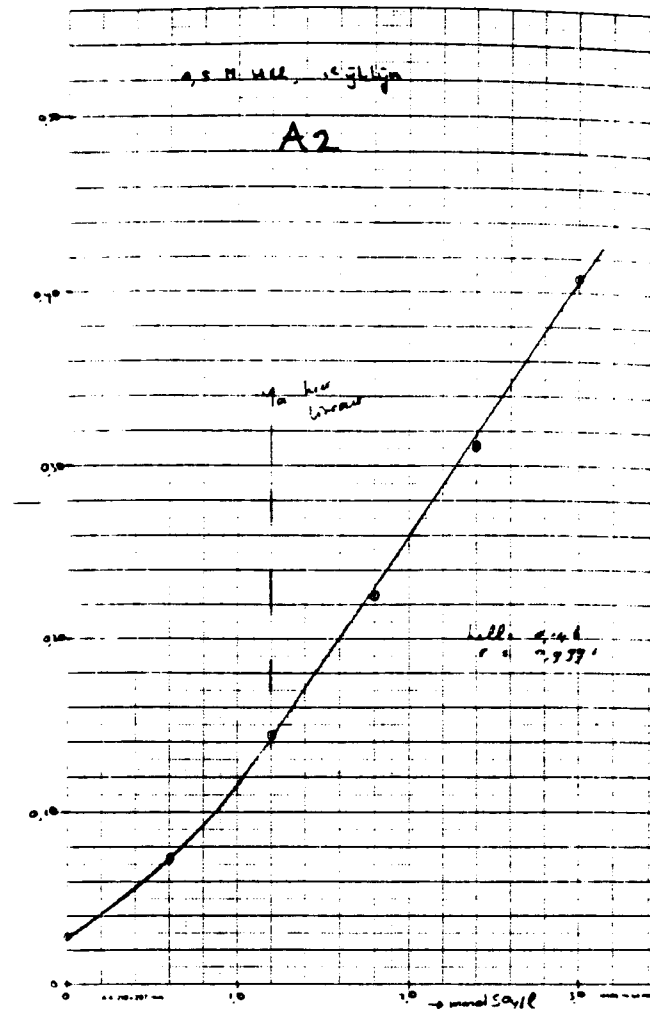
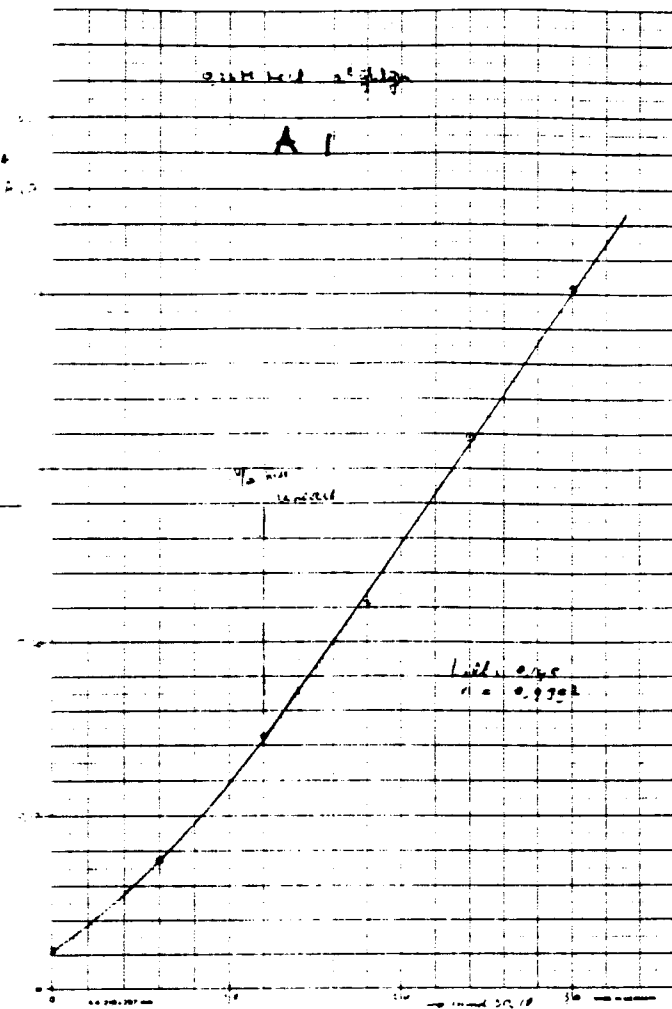
FIGUUR 1: IJklijnen, bereid met 0,075 mM sulfaat in respectievelijk 0,5 M zoutzuur en 0,5 M salpeterzuur

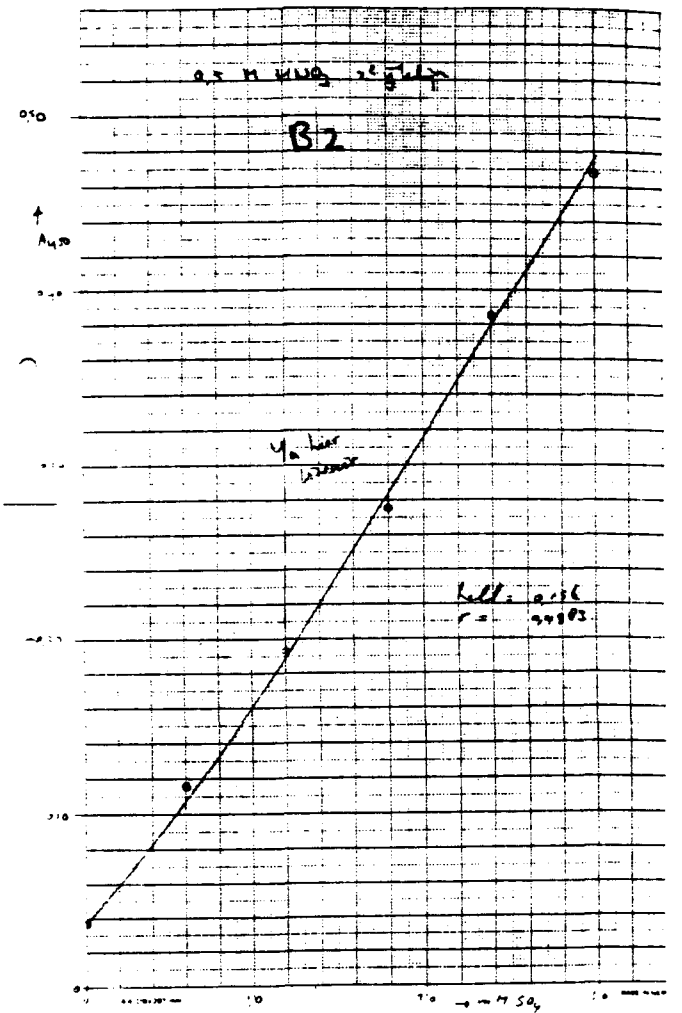
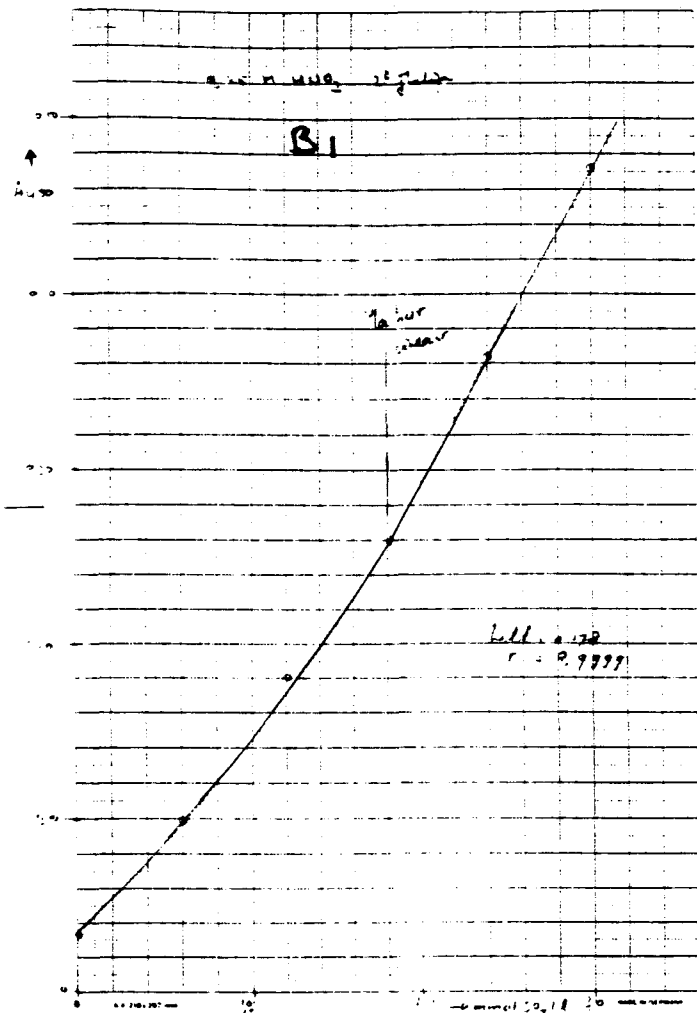
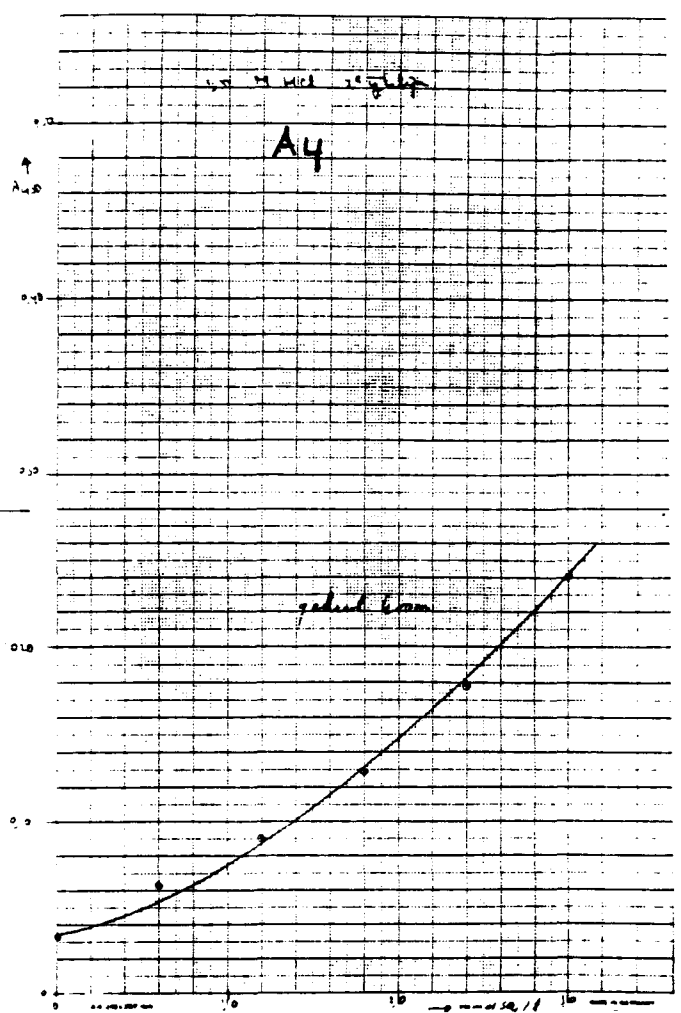
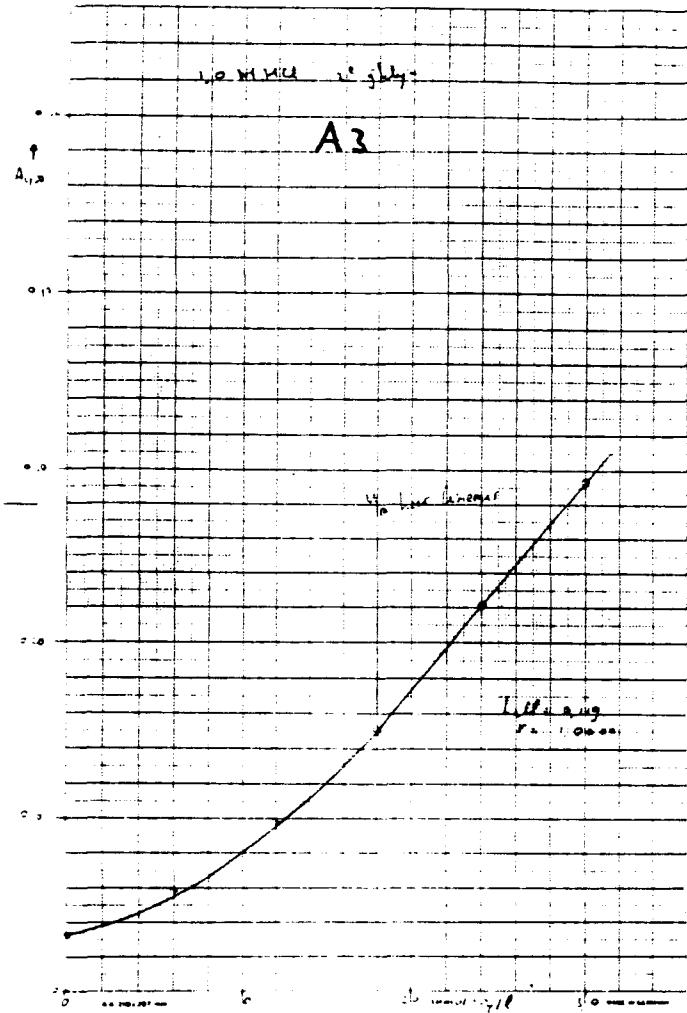




FIGUUR 2: IJklijnen, bereid met:

- A - 0,075 mM sulfaat in
- 1. 0,25 M zoutzuur
  - 2. 0,50 M zoutzuur
  - 3. 1,0 M zoutzuur
  - 4. 1,5 M zoutzuur
- B - 0,075 mM sulfaat in
- 1. 0,25 M salpeterzuur
  - 2. 0,50 M salpeterzuur
  - 3. 1,0 M salpeterzuur
  - 4. 1,5 M salpeterzuur
- C - 0,075 mM sulfaat in
- 1. 0,25 M zoutzuur/0,25 M salp.zr
  - 2. 0,50 M zoutzuur/0,50 M salp.zr
  - 3. 1,0 M zoutzuur/1,0 M salp.zr
  - 4. 0,10 M zoutzuur/0,50 M salp.zr
  - 5. 0,50 M zoutzuur/1,0 M salp.zr
  - 6. 0,75 M zoutzuur/1,5 M salp.zr

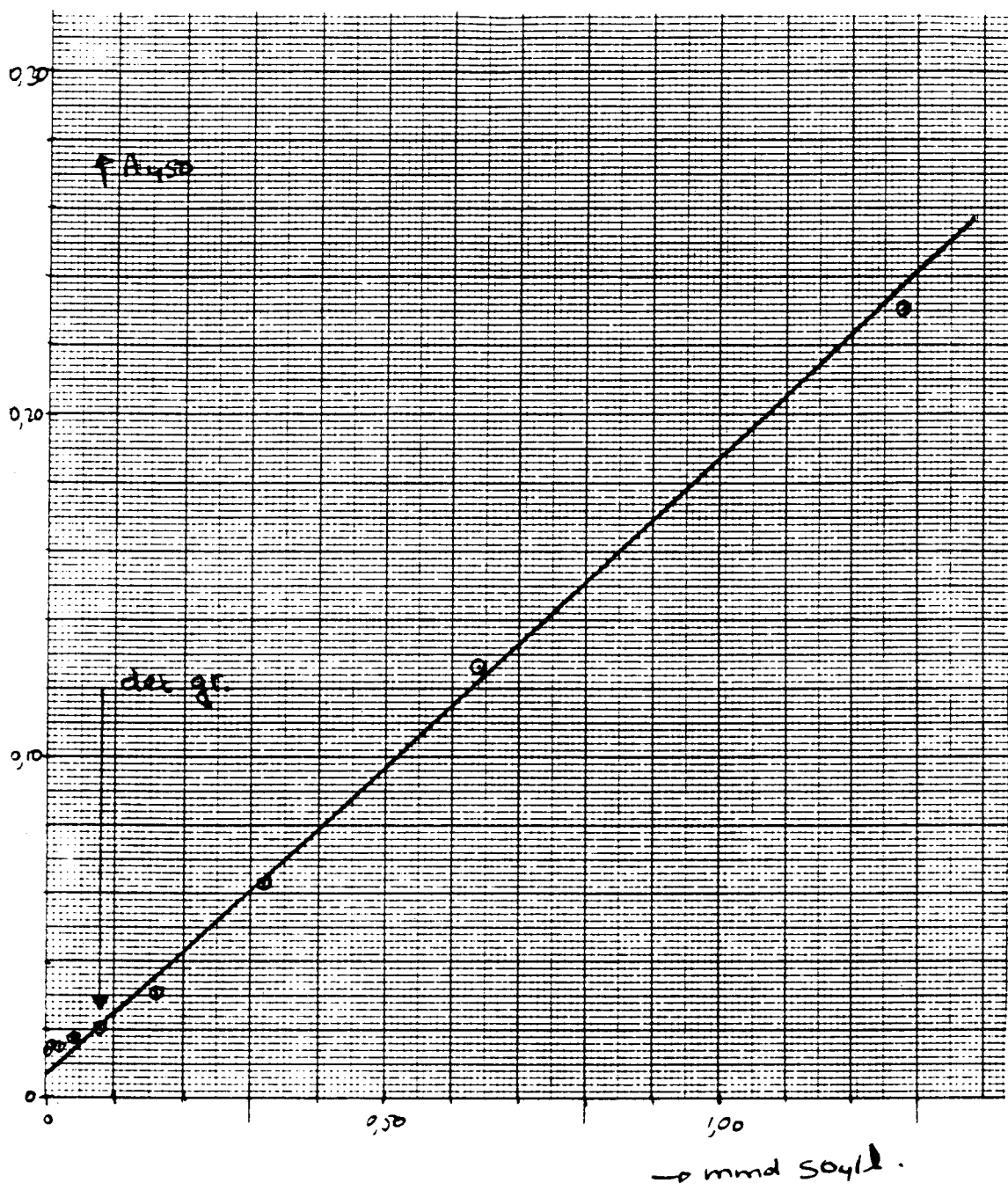






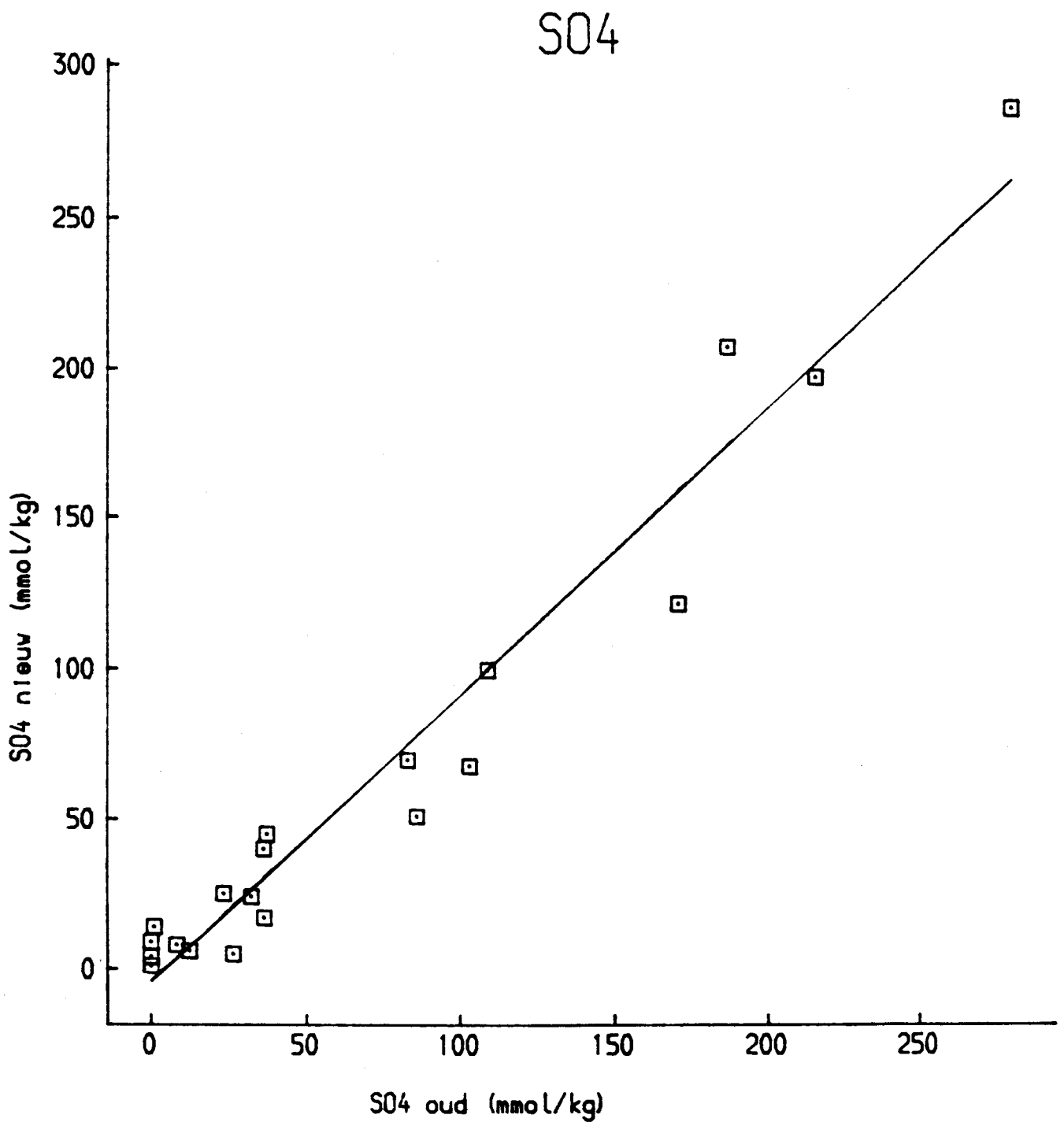


FIGUUR 3: Detectiegrensbepaling van de sulfaatbepaling in gewas



FIGUUR 4: Vergelijking van de nieuwe en de oude sulfaatbepaling in gewas

Helling = 0,955  
Intercept = -4,0  
Correlatiecoëfficiënt = 0,976



### 3.17. SULFAATBEPALING IN GEWAS

#### 3.17.1. Onderwerp

Dit voorschrift beschrijft een methode voor de bepaling van het sulfaatgehalte van gedroogd gewas met behulp van waterextractie en turbidimetrie.

#### 3.17.2. Toepassing

Dit voorschrift is van toepassing op alle soorten gedroogde gewasmonsters. In het algemeen kunnen sulfaatgehalten vanaf 4 mmol/kg luchtdroog gewas bepaald worden.

#### 3.17.3. Principe

Door extractie van het gewas met water wordt sulfaat in oplossing gebracht. 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.

#### 3.17.4. Reagentia

Zoutzuur 37 % geconcentreerd pa

Salpeterzuur 37 % geconcentreerd pa

Hoofdstandaardoplossing sulfaat, 50 mmol/l

##### 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!)

##### Zuur-sulfaatoplossing

- Voeg 1,5 ml hoofdstandaardoplossing sulfaat, 40 ml zoutzuur 37 % geconcentreerd pa. en 35 ml salpeterzuur 65 % geconcentreerd pa. toe aan 500 ml water en vul aan tot 1 liter met water.

-----  
 geschreven door : V.M.J. Arkesteijn

onderwerp : S04-XX02

-----  
 versie : 1

datum : 19-02-1993

-----  
 voor akkoord :

pagina : 1 van 3  
 -----

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  $\text{SO}_4$  : 0,00 ml hoofdstandaardoplossing pipetteren in  
maatkolf 100 ml

0,6 mmol/l  $\text{SO}_4$  : 1,20 ml idem

1,2 mmol/l  $\text{SO}_4$  : 2,40 ml idem

1,8 mmol/l  $\text{SO}_4$  : 3,60 ml idem

2,4 mmol/l  $\text{SO}_4$  : 4,80 ml idem

3,0 mmol/l  $\text{SO}_4$  : 6,00 ml idem

Vul aan tot 100,0 ml met water.

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

- 0,0 mmol/l sulfaat = 0 mmol sulfaat per kg droog gewas
- 0,6 mmol/l sulfaat = 30 mmol sulfaat per kg droog gewas
- 1,2 mmol/l sulfaat = 60 mmol sulfaat per kg droog gewas
- 1,8 mmol/l sulfaat = 90 mmol sulfaat per kg droog gewas
- 2,4 mmol/l sulfaat = 120 mmol sulfaat per kg droog gewas
- 3,0 mmol/l sulfaat = 150 mmol sulfaat per kg droog gewas

### 3.17.5. Apparatuur

Spectrofotometer/dataprocessor Hitachi 150-20

- Waarmee bij een golflengte van 450 nm de absorbantie gemeten kan worden.

### 3.17.6. Werkwijze

#### 3.17.6. a. voorbehandeling monsters

- Extraheer de monsters met water volgens voorschrift 2.08.
- Pipetteer van de standaarden en gefiltreerde monsters 1 ml in reageerbuizen (twee ijklijnen maken).
- Voeg 4 ml zuur-sulfaatoplossing en 1 ml mengreagens toe en meng goed.
- Pipetteer voor de correctie van de eigen kleur van de monsteroplossingen nog eens 1 ml van de monsters in reageerbuizen, voeg 4 ml zoutzuur-sulfaatoplossing en 1 ml water toe, daarna goed mengen.
- Meet na een half uur de absorbantie (deze is ca. 1 uur stabiel).
- Verdun, indien bij de meting het sulfaat-gehalte van de monsteroplossingen hoger blijkt te zijn dan de hoogste standaard, de monsteroplossingen eerst met water. De kleurcorrectie dient gemaakt te worden met dezelfde verdunde monsteroplossingen.

-----  
geschreven door : V.M.J. Arkesteijn

onderwerp : S04-XX02

-----  
versie : 1

datum : 19-02-1993

-----  
voor akkoord :

-----  
pagina : 2 van 3  
-----





BIJLAGE 2

WAARNEMINGEN VAN ALLE GEDANE EXPERIMENTEN

Alle waarden die in deze tabellen zijn opgenomen zijn uitgedrukt in mmol sulfaat per kg stoofdroog gewas.

Gem = gemiddelde waarde

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

Ad 3.2.2

Resultaten azijnzuur-extractie:

nr	lab-nr	1	2	3	gem	VC
1	1	92	83	82	86	6,4
2	2	82	83	85	83	1,8
3	3	0	0	0	0	-
4	6	30	34	31	32	6,6
5	10	0	0	0	0	-
6	11	164	170	179	171	4,4
7	12	180	188	193	187	3,5
8	19	32	35	41	36	12,7
9	9202-760	11	13	13	12	9,4
10	9202-820	37	35	40	37	6,7
11	9202-900	1	1	1	1	0
12	9202-1070	34	35	40	36	8,8
13	9202-1150	19	23	26	23	15,5
14	9202-1400	3	9	13	8	60,4
15	9202-1480	0	0	0	0	-
16	9202-1527	279	269	292	280	4,1
17	9202-1577	101	105	102	103	2,0
18	9202-1600	33	19	26	26	26,9
19	8502	208	222	218	216	3,3
20	8602	105	105	116	109	5,8

Resultaten water-extractie:

nr	lab-nr	1	2	3	gem	VC
1	1	50	49	53	51	4,1
2	2	68	68	73	70	4,1
3	3	10	6	10	9	26,6
4	6	26	21	25	24	11,0
5	10	4	0	0	1	173
6	11	121	119	127	122	3,4
7	12	211	210	202	208	2,4
8	19	20	14	16	17	18,3
9	9202-760	4	6	7	6	27,0
10	9202-820	46	48	40	45	9,3
11	9202-900	12	16	15	14	14,5
12	9202-1070	42	44	33	40	14,8
13	9202-1150	26	24	25	25	4,0
14	9202-1400	9	6	9	8	21,7
15	9202-1480	--	2	6	4	70,7
16	9202-1527	294	284	284	287	2,0
17	9202-1577	75	67	63	68	8,9
18	9202-1600	12	0	4	5	114
19	8502	188	204	201	198	4,3
20	8602	100	99	100	100	0,6

Resultaten water-extractie 1:50/IC:

nr	lab-nr	1	2	3	gem	VC
1	1	83	80	65	76	12,7
2	2	81	79	81	80	1,4
3	3	19	18	16	18	8,6
4	6	16	19	21	19	13,5
5	10	28	28	32	29	7,9
6	11	133	139	140	137	2,8
7	12	174	175	185	178	3,4
8	19	32	35	33	33	4,6
9	9202-760	21	21	23	22	5,3
10	9202-820	56	49	51	52	6,9
11	9202-900	22	29	27	26	13,9
12	9202-1070	45	53	50	49	8,2
13	9202-1150	30	30	29	30	1,9
14	9202-1400	9	7	7	8	15,1
15	9202-1480	27	29	29	28	4,1
16	9202-1527	277	277	270	275	1,5
17	9202-1577	79	79	79	79	0
18	9202-1600	26	27	26	26	2,2
19	8502	188	203	199	197	3,9
20	8602	97	83	89	90	7,8

Resultaten water-extractie 1:200/IC:

nr	lab-nr	1	2	3	gem	VC
1	1	99	99		99	0
6	11	158	150		154	3,7
7	12	187	195		191	3,0
11	9202-900	19	19		19	0
18	9202-1600	23	24		24	3,0
19	8502	214	212		213	0,7
20	8602	106	100		103	4,1

Ad 3.3

Resultaten calcium- en sulfaatbepaling:

nr	lab-nr	calcium			sulfaat		
		H <sub>2</sub> O	HAc	HCl	H <sub>2</sub> O	HAc	HCl
1	1	105	164	226	60	77	83
6	11	3	5	742	115	155	182
7	12	15	42	321	211	179	203
11	9202-900	21	56	112	11	9	10
18	9202-1600	9	16	25	0	56	17
19	8502	251	328	355	189	195	216
20	8602	259	1027	1045	107	108	111

