

A
-
2
E
23

Stamborder 3840

2515 + 2576 + 220002

STICHTING
-PROEFSTATION VOOR TUINBOUW
ONDER GLAS TE NAALDWIJK

STICHTING PROEFSTATION VOOR TUINBOUW ONDER GLAS TE NAALDWIJK

Ontwikkeling van een bromidebepaling in water en grondextracten
met behulp van een continuous-flow autoanalyzer

Door: C.W. van Elderen
Afstudeeropdracht HBO-B

Naaldwijk, april 1983

Intern verslag nr. 44

2217351

1. Samenvatting

Bromide, een afbraakprodukt van het grondontsmettingsmiddel methylbromide, is tot voorheen routinematig bepaald, in grond- en watermonsters, met behulp van een ionspecifieke elektrode. Deze methode is niet toepasbaar gebleken in gronden die zijn ontsmet door middel van stomen.

Als alternatief is de manuele spektrofotometrische bromidebepaling met behulp van fuchsine ontwikkeld. Hierbij wordt het aanwezige bromide geoxideerd tot bromaat, waarna het gevormde bromaat met een overmaat bromide in zuur milieu reageert tot broom. Broom geeft met fuchsine een violet gekleurd complex.

De veelheid van handelingen en de noodzaak tot het verwijderen van organische stof door middel van destructie, maken deze methode bij manuele uitvoering weinig geschikt voor routinematige toepassing.

Het verrichtte onderzoek is er op gericht geweest de manuele methode te automatiseren met behulp van een continuous-flow autoanalyzer (CF).

De vele handelingen konden hierbij tot een minimum worden beperkt. De verwijdering van organische stof door middel van destructie kon worden vervangen door dialyse van de extracten.

Na optimalisatie van de module is het mogelijk gebleken om bromideconcentraties tussen de 10 $\mu\text{mol/l}$ en 300 $\mu\text{mol/l}$ rechtstreeks te bepalen, hetgeen goed overeenstemt met de aanwezige hoeveelheid bromide in de aangeboden monsters.

De dupliceerbaarheid van de methode is bevredigend. De gemiddelde standaardafwijking voor duplo-waarnemingen is 2,5 $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$.

Vergelijking van de ontwikkelde methode met een HPLC-methode geeft een goede overeenstemming te zien.

Op basis van het uitgevoerde onderzoek blijkt het mogelijk bromide volledig geautomatiseerd te bepalen in grond en watermonsters.

Inhoud

1. Samenvatting	
2. Inleiding	1
3. Onderzoek	
3.1 Algemene omschrijving van de apparatuur	3
3.2 Principe van de bepaling	4
3.3 Mogelijke storingen van de bepaling	4
3.4 Ontwikkeling van de module	6
3.5 Bepalingsgrens	10
3.6 Dupliceerbaarheid	11
3.7 Vergelijking met HPLC	11
4. Konklusie	13
5. Literatuur	14

Bijlagen

1.1 tot en met 1.3
2:1 tot en met 2.6
3.1 tot en met 3.3
4 tot en met 8

2. Inleiding

In de glastuinbouw wordt gebruik gemaakt van methylbromide als grondontsmettingsmiddel. Na toepassing wordt het methylbromide afgebroken tot anorganisch bromide (Daelemans, 1978). Bromide blijkt goed opneembaar te zijn voor gewassen.

De door verschillende landen vastgestelde grens van 50 mg bromide per kg vers gewas kan gemakkelijk overschreden worden. De bromideconcentratie in het gewas kan verlaagd worden door voor aanvang van de teelt de grond uit te spoelen met water.

Door middel van grondonderzoek wordt vastgesteld of voldoende is uitgespoeld. Dit is het geval wanneer in het extract minder dan 25 $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$ wordt gevonden. Daarnaast wordt de kwaliteit van het beschikbare spoelwater beoordeeld door middel van wateronderzoek, waarbij maximaal 100 $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$ toelaatbaar is. In bijlagen 7 en 8 is een circulaire van het Proefstation opgenomen waarin deze problematiek verder wordt verduidelijkt. De bromideconcentratie in oppervlakte water kan variëren van 25 $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$ tot meer dan 200 $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$.

Gezien bovenstaande problemen is de laatste tijd het stomen van de grond, als alternatief voor het gebruik van methylbromide, opnieuw in de belangstelling gekomen. Na stomen is echter óók toename van de bromideconcentratie in de grond geconstateerd (De Bes, 1981). Dit heeft tot gevolg dat na stomen eveneens gespoeld dient te worden.

Bromide wordt routinematig bepaald in grond en water sinds 1980. Deze bepalingen werden aanvankelijk met behulp van de ionspecifieke elektrode (ISE) uitgevoerd (Meijer-de Koning en Van Dijk, 1979). Deze methode heeft in redelijke mate voldaan, zolang toegepast op met methylbromide ontsmette gronden, al of niet gespoeld, en oppervlaktewater. Gebleken is dat het gebruik van de ISE onmogelijk is bij extracten van gestoomde gronden. Door storende invloeden werden veel te hoge bromideconcentraties gevonden. De storing wordt mogelijk veroorzaakt door spoortjes jodide (De Bes, 1982)

De problemen met de ISE zijn aanleiding geweest om een onderzoek te starten naar een alternatieve bepalingsmethode. Deze methode moet toepasbaar zijn bij het routineonderzoek maar ook snel, betrouwbaar en goedkoop.

In de literatuur wordt een groot aantal analyse technieken genoemd. Een aantal van deze technieken komt of door de hoge aanschaffingsprijs of de lage monstercapaciteit niet in aanmerking. Om praktische redenen is gekozen voor een spektrofotometrische bepalingsmethode. Deze methode, met behulp van fuchsine, is verder ontwikkeld en geschikt gemaakt voor grondextracten en watermonsters (De Bes, 1982). De veelheid van handelingen en het vereiste van absolute afwezigheid van organische stof maken de methode, bij manuele uitvoering, weinig geschikt voor routinematig onderzoek.

De bekendheid met continuous-flow autoanalyser systemen (CF) heeft geleid tot de opdracht de spektrofotometrische bepaling verder te ontwikkelen voor CF-apparatuur, omdat een bromide bepaling niet leverbaar was door de **fabrikant**.

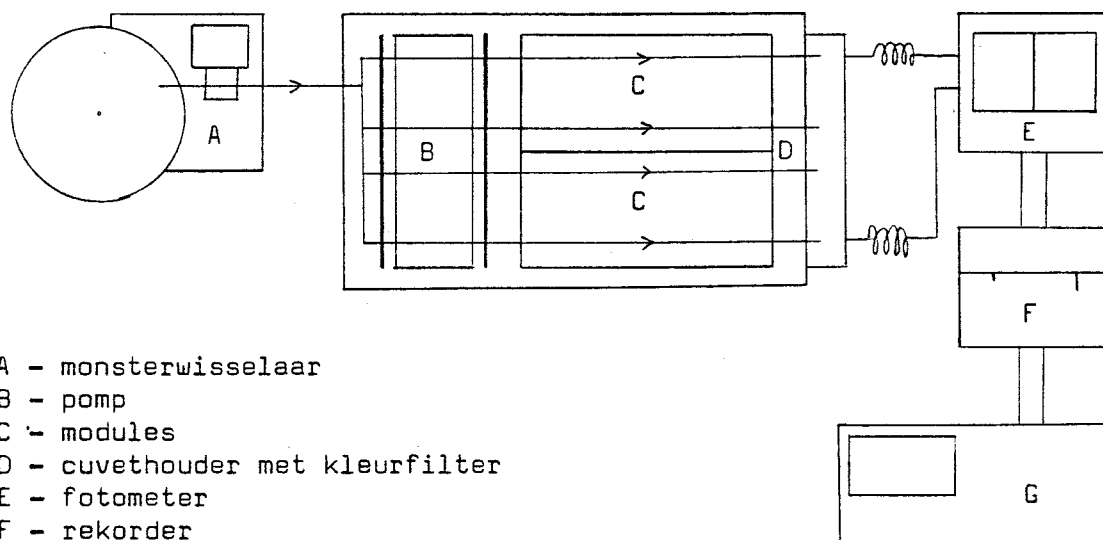
In dit verslag is de ontwikkeling van manuele methode tot volledig geautomatiseerde bepaling beschreven. De resultaten waren zodanig, dat bedieningsvoorschriften voor de apparatuur en analysevoorschriften voor de bepaling in grondextracten en watermonsters, opgesteld konden worden. Inmiddels is HPLC-apparatuur aangeschaft welke gebruikt wordt als referentiemethode. In dit verslag is tevens **een** vergelijking tussen CF en HPLC gemaakt.

3. Onderzoek

3.1 Algemene omschrijving van de apparatuur

Continuous-flow autoanalyser systemen zijn op velerlei gebieden toepasbaar voor het analyseren van monsters met een snelheid die varieert van 10 tot 60 monsters per uur. Met deze apparatuur is het mogelijk simultaan een aantal analyses in hetzelfde monster uit te voeren. Op het Proefstation bijvoorbeeld is een autoanalyser geplaatst die tien verschillende bepalingen tegelijkertijd in hetzelfde monster uitvoert.

CF-apparatuur is als volgt opgebouwd:



- A - monsterwisselaar
- B - pomp
- C - modules
- D - cuvethouder met kleurfilter
- E - fotometer
- F - rekorder
- G - dataverwerkend systeem

De monsterwisselaar is voor elke bemonsterings- en wastijd traploos instelbaar. De verhouding tussen deze beide tijden wordt experimenteel bepaald voor elke bepaling. Naarmate de bepaling "moeilijker" wordt of een grotere nauwkeurigheid vereist wordt zullen langere tijdsintervallen gekozen worden.

De pomp verzorgt een konstante stroom van alle reagentia. De vereiste reagensverhoudingen voor de bepalingen worden geregeld door het gebruik van gekalibreerde pompslang. Op de pomp is tevens een "bubble head" gemonteerd. Deze wordt indirect door de pomp bediend en zorgt ervoor dat met gelijke tijdsintervallen een luchtbel in de vloeistofstroom gepompt wordt. Op deze wijze ontstaat een gesegmenteerde vloeistofstroom. De luchtbelletjes hebben een soort "veegfunctie" waardoor vermenging tussen monsters en wasoplossing wordt tegengegaan. Op de modules vinden de eigenlijke analytische handelingen plaats, wat kan inhouden: dialyse, filtratie, verwarming, mixen, enz. De kleur of troebeling wordt gemeten met behulp van de

fotometer uitgerust met een flowcell, van gespecificeerde weglengte, en een kleurfilter. Andere detektie-methoden zoals vlamemissie, fluorimetrie of ionspecifieke elektroden zijn ook mogelijk. Het door de fotometer doorgegeven signaal wordt vastgelegd met de rekorder. Hierbij is in de meeste gevallen de piekhoogte evenredig met de concentratie van de standaarden en monsters. Aan de rekorder is het data-verwerkend systeem gekoppeld. Bij enkele kanalen zal dit vaak een eenvoudige piekhoogte detector/printer zijn. Bij gebruik van meerdere kanalen voor simultane bepalingen is al snel een computer vereist om de data-stroom te kunnen verwerken.

3.2. Principe van de bepaling

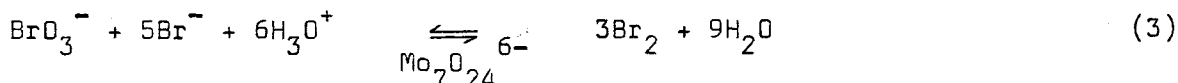
Het principe van de bepaling wordt als volgt omschreven (Hunter, Goldspink, 1954):
Bromide wordt geoxideerd tot bromaat met hypochloriet, in gebufferd milieu, bij pH = 6,35 en bij een temperatuur van ca. 100°C:



De overmaat hypochloriet wordt weggenomen met formiaat, bij 65°C, volgens:



Het gevormde bromaat geeft met een overmaat bromide met molybdaat-ionen als katalysator, vrij broom volgens:



Het vrije broom geeft een snelle substitutiereactie met fuchsine. Hierbij ontstaat een sterk violet gekleurd complex, dat een maximale absorptie vertoont bij een golflengte, $\lambda = 570 \text{ nm}$.

Het gevormde complex is echter niet oplosbaar in het heersende waterige milieu, zodat een organisch oplosmiddel toegevoegd moet worden. Hierdoor wordt ook de kleuring intensiever.

De eigen kleur van fuchsine wordt weggenomen met zwavelzuur 7N. Voorwaarde voor deze methode is absolute afwezigheid van organische stof in de monsters.

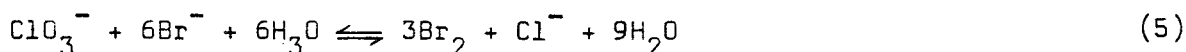
3.3. Mogelijke storingen van de bepaling

Bij deze methode zijn een aantal potentiële storingsbronnen te noemen

Chloraat wordt gevormd uit hypochloriet in zwak zuur milieu volgens:



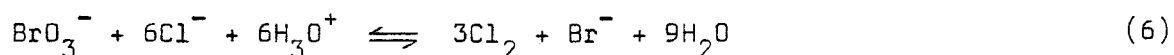
Het aldus gevormde chloraat kan de bepaling storen volgens:



Deze reactie wordt niet katalytisch beïnvloed door molybdaat-ionen. Door de zuurgraad niet boven een sterkte van 3 molair aan H_3O^+ te laten uitstijgen wordt deze nevenreactie vrijwel volledig teruggedrongen.

Chloride werkt katalytisch bij de chloraatstoring. Bij een grote overmaat aan chloride (> 1200 mmol/l) moet er evenwel meer dan 6000 equivalente hoeveelheden chloraat ten opzichte van bromide aanwezig zijn wil er sprake zijn van een belangrijke storing. Dergelijke hoeveelheden chloride komen normaal gesproken niet voor in tuinbouwkundige monsters.

Chloride kan de bepaling ook nog op andere wijze storen volgens:



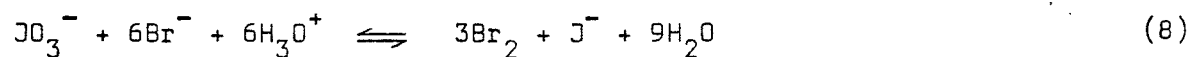
Door deze reactie kunnen er te lage waarden gevonden worden door bromaatverlies en het ontstane vrije chloor kan een reactie geven met het kleurcomplex waardoor er een miskleur ontstaat.

Deze nevenreactie wordt snel gestopt door de toevoeging van een grote overmaat bromide, waardoor het gevormde bromaat direct wordt omgezet in vrij broom (reactievergelijking 3).

Jodide kan met hypochloriet worden omgezet tot jodaat volgens:



De omzetting van bromide in broom volgens:



gaat veel langzamer dan de reactie van bromaat met bromide.

Alleen wanneer jodaat in grote overmaat met bromaat aanwezig is treedt storing op. Ook op de reactie van jodaat met bromide werken chloride-ionen katalytisch. Gebleken is echter dat bij de genoemde overmaat chloride meer dan 200 equivalente hoeveelheden jodaat ten opzichte van bromide aanwezig moeten zijn wil er sprake zijn van een belangrijke storing.

Organische stof moet volledig afwezig zijn in de monsters. De storing veroorzaakt door organische stof is niet geheel duidelijk. Mogelijk kan een bromerings-reactie met organische verbindingen plaats vinden, waardoor dan verliezen optreden.

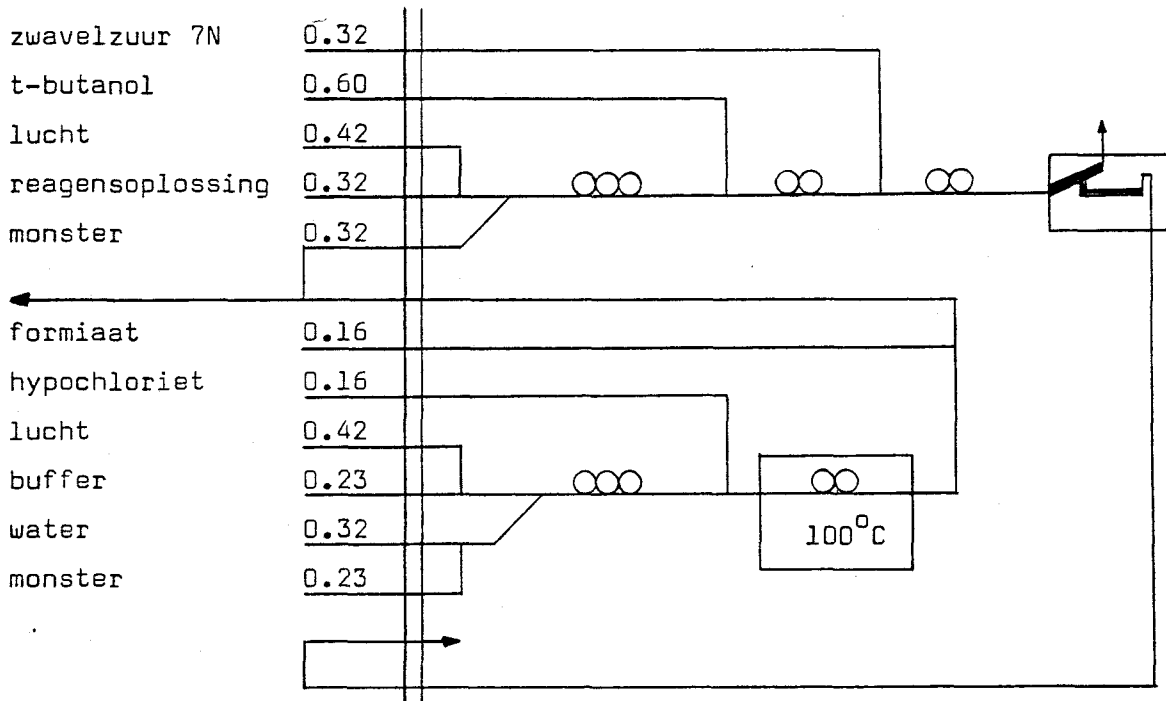
Overige reducerende verbindingen geven geen problemen doordat deze door hypochloriet volledig worden geoxideerd.

Hoewel tal van storingen mogelijk zijn, kunnen deze enerzijds goed worden ondervangen of anderzijds worden verwaarloosd bij tuinbouwkundige monsters. Bijft over de storing door organische stof.

In de literatuur wordt de organische stof in bloed en serum verwijderd door destructie (Hunter, 1954). Bij de handmethode is deze destructie toegepast voor grondextracten en watermonsters. Het ligt voor de hand dat deze destructie ook toepasbaar is voor CF.

3.4 Ontwikkeling van de module

De handmethode bestrijkt een meettraject van 25 - 300 $\mu\text{mol Br}/\text{l}$. Dit traject is voldoende om het overgrote deel van de monsters zonder verdunningen te kunnen bepalen. Voor de opbouw van de module is uitgegaan van de handmethode, waarbij de reagensverhoudingen zoveel mogelijk hetzelfde gehouden zijn. Dit gaf het volgende schema voor de module:



De eerste resultaten waren bijzonder matig. De basislijn vertoonde een golfbeweging en zeer veel ruis. Wel was een standaardreeks van 25-- 300 $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$ te draaien, maar boven de 150 $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$ begon de lijn erg af te vlakken. De pieken waren ook zeer onregelmatig. Om achter de oorzaak van genoemde problemen te komen is de eerste stap, de omzetting naar bromaat en het verwijderen van de overmaat hypochloriet, afgekoppeld. Op deze wijze wordt alleen de tweede stap, die bestaat uit de kleuringsreactie, de toevoeging van t-butanol en zwavelzuur en de kleurmeting uitgevoerd. De basislijn vertoonde nu nog wel veel ruis, maar de golfbeweging was verdwenen. De ruis zou veroorzaakt kunnen worden door t-butanol omdat in de cuvet "contractieslierten" zichtbaar waren. Vervanging van de cuvet door een cuvet met een grotere doorstroom-diameter gaf enige verbetering te zien. Toepassing van een ander merk solventflex slang met een kleiner stroomvolume (0.32 ml/min) voor de t-butanol toevoeging gaf een ruisarme basislijn. De standaardreeks was nu vrijwel recht tot 300 $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$ en gaf alleen in het lage gebied een kleine afwijking te zien.

Er zijn vervolgens een aantal monsters geanalyseerd die vergeleken zijn met de ISE. Dit gaf de volgende resultaten:

grondextracten Br^- via CF = 1,12 Br^- via ISE - 0,1; n = 10 en r = 0,9976 waarbij als gemiddelden respectievelijk 50,8 en 45,3 $\mu\text{mol Br}^-/1$.

oppervlaktewater Br^- via CF = 1,26 Br^- via ISE + 0,5; n = 12 en r = 0,9819 waarbij als gemiddelden respectievelijk 46,6 en 36,5 $\mu\text{mol Br}^-/1$.

Uit deze resultaten blijkt dat de kleurontwikkelingsstap op de CF goed functioneert. De overige problemen moeten dus gezocht worden in de eerste stap. Om dit te kunnen onderzoeken zijn beide stappen weer aan elkaar gekoppeld. Nadere beschouwing van de eerste stap wees uit dat deze op een aantal punten nog te verbeteren viel.

Ten eerste is er de verblijftijd in het reactiebad. De handmethode geeft een "veilige" reaktietijd van tien minuten aan. De reaktietijd op de CF was slechts iets meer dan twee minuten. Dit is waarschijnlijk te kort voor volledige omzetting naar bromaat waardoor de hoge waarden te laag uit komen. De enige mogelijkheid om de reaktietijd te verlengen was het verlagen van de flow-snelheid door halvering van het aantal luchtinjectionen. De reaktietijd werd hierdoor verlengd tot bijna vier minuten. Door konstante menging en kleinere volumina vindt een intensievere verwarming plaats zodat deze reaktietijd voor de CF voldoende is.

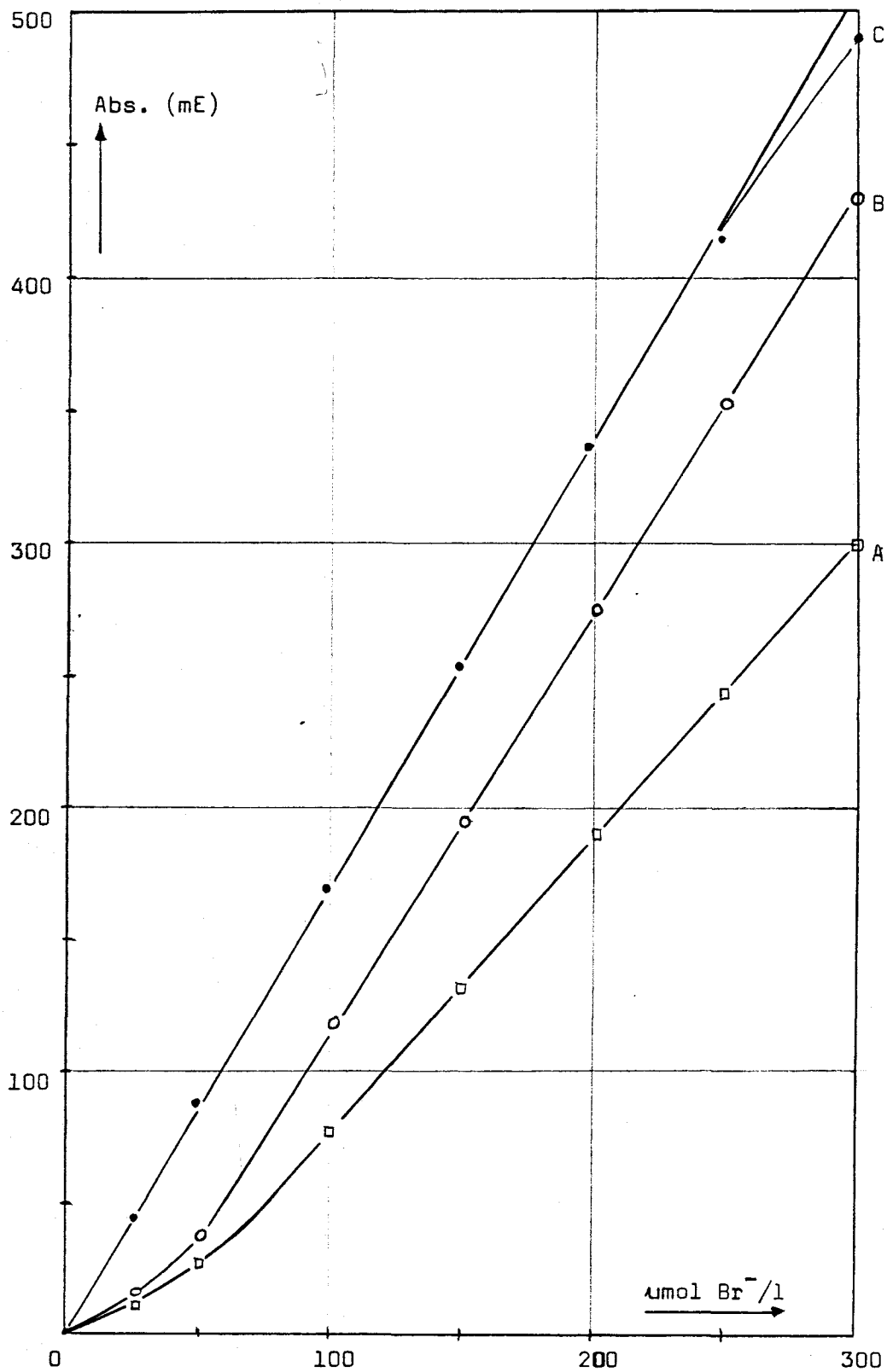
Wel moet de temperatuur zo hoog mogelijk ingesteld worden, zonder dat er kookverschijnselen in de stroom optreden.

Ten tweede is er de formiaat toevoeging. Bij de handmethode wordt formiaat direkt na het koken toegevoegd. Op de CF werd de formiaat toegevoegd door een perspex-manifold, waarvoor een slangverbinding tussen de uitgang van het reactiebad en het manifold noodzakelijk is. Vervanging door een glazen manifold, dat direct achter de uitgang van het reactiebad geplaatst wordt gaf enige verbetering. Er bleef echter nog steeds een golfbeweging in de basislijn bestaan. Deze golfbeweging bleek te corresponderen met het aanslaan van de thermostaat van het reactiebad. Hieruit kan gekonkludeerd worden dat de golfbeweging door temperatuurschommelingen veroorzaakt wordt. Plaatsing van een, door een waterbad, tot 60°C verwarmde kolom na de formiaat toevoeging had tot gevolg, dat de basislijn voldoende stabiel werd. De standaardreeks was vrijwel identiek aan de standaardreeks die eerder met alleen de tweede stap gevonden was. Hieruit kan opgemaakt worden dat ook de eerste stap goed werkt.

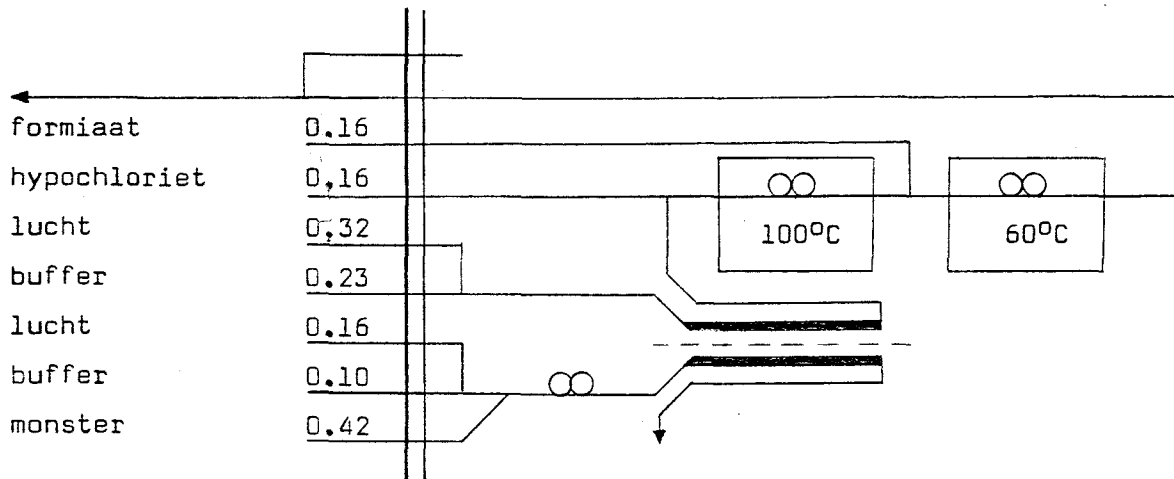
Om monsters te kunnen analyseren moeten deze geheel vrij zijn van organische stof. Tot nu toe is de organische stof verwijderd door destructie. Dit is echter een bewerkelijke methode die een snelle afhandeling van aangeboden monsters in de weg staat. Een alternatief voor de verwijdering van organische stof is dialyse. Dialyse is een bijzonder aantrekkelijke methode, omdat de mogelijkheid bestaat een dialyse-stap op de module in te bouwen. Nadeel van dialyse is de lage opbrengst, waardoor de werkkoncentratie veelal niet meer is dan 5 tot 10% van de oorspronkelijke concentratie in het monster. Dit nadelige effect kan gedeeltelijk opgevangen worden door verbetering van de monster - reagens verhouding. Om een zo hoog mogelijke opbrengst te realiseren is gekozen voor een dialysator met een effectieve lengte van 300 mm.

Figuur 1. Invloed van verschillende toevoegingen op de standaardlijn.

- A - buffer
- B - HCl 2N
- C - HCl 2N + Br⁻



Het schema voor de module tot de kleurreactie-stap is nu als volgt:



De basislijn bleek niet nadelig beïnvloed door de inbouw van de dialysator. Bij de standaardreeks echter waren de extincties ongeveer de helft van de eerder gevonden lijn. Ook was sprake van een flinke afvlakking onder de $75 \mu\text{mol Br}^-/\text{l}$ (figuur 1). Om de bromide-opbrengst te verhogen moet het milieu in de onderstroom ongunstiger gemaakt worden voor bromide. Dit kan door toevoeging van chloride. Wel moet ervoor gezorgd worden dat de chloride-koncentratie niet te hoog wordt omdat storing op kan treden volgens reactievergelijking 6 (3.3). Toevoeging van chloride aan de buffer had weinig effect, zodat de buffer vervangen is door zoutzuur-oplossingen. Hierbij bleek de opbrengst aan bromide hoger te worden naarmate de zuur-sterkte toenam. Rekening houdend met de eerder genoemde storing is gekozen voor zoutzuur 2N.

Vervolgens zijn een aantal grondextracten en watermonsters direkt (na dialyse) en na destructie geanalyseerd. Dit gaf het volgende resultaat:

Br^- via gedestruëerd = $0,89 \text{ Br}^-$ via direkt + 5,2; $n = 17$ en

$r = 0,9959$ waarbij als gemiddelden respectievelijk 84 en $88 \mu\text{mol Br}^-/\text{l}$.

Uit deze gegevens kan gekonkludeerd worden dat de dialysator zeer goed voldoet. De direkt in de extracten gevonden waarden zijn wel iets hoger dan na destructie, maar dit kan mogelijk veroorzaakt worden door kleine verliezen tijdens de destructie.

Om gebruik te kunnen maken van het beschikbare dataverwerkende systeem is het noodzakelijk dat de standaardreeks lineair is en het intercept nul is. Bij gebruik van zoutzuur 2N is dit niet het geval. Uit figuur 1 blijkt dat de standaardlijn lineair is tot $50 \mu\text{mol Br}^-/\text{l}$. Toevoegen van 2,5 ml bromidestandaard van 10 mmol/l aan 100 ml zoutzuur heeft tot gevolg dat de monsters en standaarden met ongeveer $50 \mu\text{mol Br}^-/\text{l}$ verhoogd worden. Het resultaat was een rechte standaardlijn met alleen boven de $250 \mu\text{mol Br}^-/\text{l}$ een kleine afwijking.

Er is een voorlopig analysevoorschrift opgesteld en toegepast op een groot aantal grond en watermonsters. Bij deze analyse hebben zich geen grote problemen voorgedaan. In samenwerking met de fabrikant is vervolgens het definitieve flow-schema opgesteld. Om de module in serie met andere bepalingen te kunnen plaatsen is het noodzakelijk de normale luchtinjectionstijd te gebruiken.

Instelling van de normale tijd bleek geen nadelige invloed te hebben op de standaardreeks. Dit wordt mogelijk veroorzaakt door het gebruik van de dialysator, waardoor de bromideconcentratie zover verlaagd wordt dat kwantitatieve omzetting tot bromaat wel mogelijk is in kortere tijd. De ruis op de basislijn was echter wel toegenomen. Het vervangen van t-butanol door 2-propanol bleek hier positief resultaat te geven. Na installatie van de apparatuur zijn de definitieve bedienings- en analysevoorschriften opgesteld. Deze voorschriften zijn opgenomen in respektievelijk de bijlagen 1 en 2. Het flow-schema van de module is opgenomen in bijlage 2.6.

3.5 Bepalingsgrens

Teneinde de bepalingsgrens vast te stellen zijn zes standaardoplossingen vijftien maal gemeten. De verhouding van twee opeenvolgende standaarden bedroeg telkens 1 : 2.

De bepalingsgrens wordt berekend volgens:

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

st. opl. μmol Br ⁻ /l	\bar{m} μmol Br ⁻ /l	s μmol Br ⁻ /l	v.c. %	bep. grens μmol Br ⁻ /l
2	3,2	1,93	60,5	-
4	5,8	1,37	23,5	-
8	8,7	1,39	15,9	2,5
16	16,3	1,71	10,5	3,4
32	31,2	2,24	7,2	4,6
64	61,8	2,55	4,1	5,3

Tabel 1. Schatting van de bepalingsgrens van de bromide-bepaling met de CF.

Na 8 μmol Br⁻/l neemt het meet-sigitaal evenredig toe met de standaardconcentratie (tabel 1). Hieruit volgt dat 8 μmol Br⁻/l boven de bepalingsgrens ligt. Dit blijkt ook uit de berekende waarden, waarmee een bepalingsgrens van gemiddeld 4 μmol Br⁻/l gevonden is.

Gezien de relatief hoge variatiecoëfficiënt voor gehalten van 8 μmol Br⁻/l en lager zullen in praktijk een gehalten kleiner dan 10 μmol Br⁻/l niet opgegeven kunnen worden. Dit is voldoende gezien de geringe tuinbouwkundige betekenis van waarden kleiner dan 20 μmol Br⁻/l (bijlagen 7 en 8). De gemiddelde standaardafwijking zal dan ongeveer 2,5 μmol Br⁻/l zijn.

3.6 Duplicerbaarheid

In een aantal grond en watermonsters is het bromide-gehalte in duplo bepaald volgens voorschrift met de CF. Het betreft hier normale uit de praktijk aangeboden monsters, waardoor ook een representatief beeld verkregen wordt inzake het toekomstige monsteraanbod. Uit de analyse-resultaten is de duplicerbaarheid berekend. Hiertoe zijn de cijfers van de grondextracten in twee klassen verdeeld, van 5 - 100 $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$ en van 100 - 300 $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$. Bij de watermonsters was het aanbod boven de 100 $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$ zo gering dat er geen verdeling is gemaakt. De cijfers zijn opgenomen in bijlagen 4 en 5.

	n	\bar{m} $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$	s $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$	v.c. %
grondextracten				
5 - 100 $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$	91	27,4	1,8	6,6
100 - 300 $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$	14	208,8	2,0	1,0
water				
5 - 300 $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$	90	25,2	1,0	4,0

Tabel 2. Resultaten berekening van de duplicerbaarheid van grond en watermonsters.

De duploverschillen tussen de waarnemingen gemerkt met * in de bijlagen 4 en 5 zijn te groot om in de berekening op te nemen. Als norm is de 3 s-grens gehanteerd. De gevonden standaardafwijkingen en variatiecoëfficiënten zijn dermate laag dat gesproken kan worden van een goede duplicerbaarheid. De iets grotere standaardafwijking bij de grondmonsters is het gevolg van het feit dat twee verschillende extracten geanalyseerd zijn, waardoor ook de extractiefout van invloed is.

Tijdens de metingen zijn twee controlemonsters dagelijks herhaald. Uit 60 waarnemingen is een gemiddelde bromideconcentratie gevonden van 25,7 $\mu\text{mol/l}$ en 115,6 $\mu\text{mol/l}$ met een standaardafwijking van respectievelijk 1,48 $\mu\text{mol/l}$ en 1,88 $\mu\text{mol/l}$. Dit betekent een variatiecoëfficiënt van 5,8% en 1,6%. Hieruit volgt dat er met de CF goed duplicerbaar gewerkt kan worden.

3.7 Vergelijking met HPLC

De bromidebepaling met behulp van de CF blijkt goed te voldoen, ten aanzien van de vereiste snelheid en nauwkeurigheid.

Om de juistheid van de resultaten te controleren zijn een aantal vergelijkende analyses verricht met behulp van HPLC. Hiertoe was de HPLC-apparatuur voorzien van een uBondapak-NH₂ kolom (Waters Assoc.) en een UV-detektor ($\lambda = 210 \text{ nm}$), met een fosfaatbuffer pH = 3, als mobiele fase (Leuenberger, 1980).

Bij de vergelijking is onderscheid gemaakt tussen grond-extracten en watermonsters. In bijlage 6 zijn de volledige resultaten van deze vergelijkingen vermeld.

De gevonden relatie tussen CF en HPLC voor 49 grondextracten is als volgt:

$$\text{Br}^- \text{ via CF} = 1,05 \text{ Br}^- \text{ via HPLC} - 3,8; \quad r = 0,9814$$

Als gemiddelden werden respectievelijk 40,3 en 42,1 $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$ voor CF en HPLC gevonden, bij een concentratietrajekt van 5 - 280 $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$.

De gevonden relatie tussen CF en HPLC voor 52 watermonsters is als volgt:

$$\text{Br}^- \text{ via CF} = 1,02 \text{ Br}^- \text{ via HPLC} - 0,7; \quad r = 0,9966$$

Als gemiddelden werden respectievelijk 81,9 en 80,6 $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$ voor CF en HPLC gevonden, bij een concentratietrajekt van 3 - 605 $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$. Uit deze relaties blijkt dat toepassing van CF en HPLC in grond-extracten en oppervlakte water tot vrijwel identieke analyse resultaten zal leiden.

Incidenteel worden slechte overeenkomsten gevonden bij grondextracten. Dit betreft dan extracten van gestoomde gronden. De resultaten verkregen met HPLC zijn dan beduidend hoger dan de resultaten van de CF. Dit wordt waarschijnlijk, evenals bij de ISE, veroorzaakt door spoortjes jodide. Met de gebruikte kolom voor HPLC is het namelijk onmogelijk jodide van bromide te scheiden. Dit is in een oriënterend onderzoek nagegaan. Hierbij werd aan een aantal bromide-standaardoplossingen jodide toegevoegd, waarna met behulp van HPLC en CF het bromide-gehalte bepaald werd. Dit leidde tot de resultaten in tabel 3.

st. opl. $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$	$\mu\text{mol J}^-/\text{l}$ toegevoegd							
	0		5		10		25	
	HPLC	CF	HPLC	CF	HPLC	CF	HPLC	CF
25	25	18	36	23	60	25	133	25
50	50	47	57	46	75	48	145	50
100	101	96	106	99	116	100	174	99
250	246	247	250	253	262	251	287	252

Tabel 3. Storingen van jodide bij de bromidebepaling met behulp van HPLC en CF.

Uit tabel 3 blijkt dat een kleine toevoeging van jodide, vooral bij concentraties van 100 μmol en lager, grote invloed heeft op de analyse-resultaten van de HPLC. De resultaten met CF blijken door toevoeging van jodide niet beïnvloed te worden.

4. Konklusie

De automatisering van de spektrofotometrische bromide bepaling heeft geleid tot sterke vereenvoudiging van de analyse, waaraan vooral de toepassing van een dialysator op de module in plaats van destructie heeft bijgedragen.

Door deze vereenvoudiging is het mogelijk geworden om ten behoeve van de tuinbouwpraktijk, op snelle en betrekkelijk goedkope wijze analyses te verrichten. Hierdoor wordt in korte tijd informatie verkregen omtrent de bromideconcentraties in grond en water.

De ontwikkelde methode vertoont een goede overeenkomst met de HPLC-methode en is algemeen toepasbaar, met name ook voor gestoomde gronden.

5. Literatuur

Bes, S.S. de, 1981.

Bromideproblemen ook na het stomen.

Groenten en Fruit, 16 september 1981, pagina 43.

Bes, S.S. de, 1982.

Storingen bij de ionselektieve bromidebepaling in grond en water

en onderzoek naar een spektrofotometrische methode.

Proefstation voor Tuinbouw onder Glas te Naaldwijk.

Intern Verslag nr. 45, oktober 1982.

Daelemans, A., 1978.

Het gedrag van methylbromide in de bodem en de opname van bromide uit ontsmette gronden.

Proefschrift, Katholieke Universiteit Leuven.

Hunter, G. and A.A. Goldspink, 1954.

The micro-determination of bromide in presence of chloride.

Analyst, Vol 79, pagina 467 tot 475.

Hunter, G., 1954.

Micro-determination of bromide in body-fluids.

Brochem J. Vol. 60, pagina 261 tot 264.

Leuenberger, U., R.Gauch, K. Rieder and E. Baumgartner.

Determination of nitrate and bromide in foodstuffs by High-Performance Liquid Chromatography.

J. of Chromatography, 202 (1980) pagina 461 tot 468.

Meijer- de Koning, H.M.C. en P.A. van Dijk, 1979.

De bromidebepaling in 1 : 2 grondextracten en watermonsters.

Proefstation voor Tuinbouw onder Glas te Naaldwijk.

Intern Verslag nr. 10, december 1979.

Bedieningsvoorschrift Skalar continuous-flow auto-analyzer

0 Algemeen

- 0.1 Installeer het voorgeschreven analyse-module.
- 0.2 Vul de voorraad voorgeschreven spoelvloeistof aan.
- 0.3 Vet het deksel van de pomp licht in met siliconen vet.
- 0.4 Zet het deksel vast met de schroef en klap de klem neer.
- 0.5 Druk de knop "POWER" van de pomp, de monsterwisselaar en de voorgeschreven randapparatuur op "ON".
- 0.6 Voeg de voorgeschreven reagentia toe door de rode knoppen op het reagensvoorzepaneel geheel in te drukken.
- 0.7 Wacht op regelmatig belLENpatroon.

1 Fotometer

- 1.1 Plaats de voorgeschreven kuvet met opvulstuk in de houder.
- 1.2 Plaats het voorgeschreven filter en kies het bijbehorende golflengte gebied.
- 1.3 Druk knop "POWER" op "ON".
- 1.4 Zet de meteruitslag op nul met "GAIN CONTROL" grof en fijn regeling.

2 Rekorder

- 2.1 Druk knop "POWER" op "ON".
- 2.2 Kies de voorgeschreven papiersnelheid.
- 2.3 Zet de rekorderuitslag op ca. 10% met knop "ZERO".
- 2.4 Kies de voorgeschreven mV-waarde.

3 Monsterwisselaar

3.1 Stel de voorgeschreven bemonsteringstijd in met knop "SAMPLE".

3.2 Stel de voorgeschreven wastijd in met knop "WASH".

3.3 Stel de voorgeschreven pauzetijd in met knop "AIR".

3.4 Vul de monsterbuisjes.

 Beginnen met de standaardreeks van hoog naar laag en een controle monster.

3.5 Stel het laatste monster in met knop "NR".

3.6 Bij stabiele basislijn met de analyse beginnen door knop "START" in te drukken.

3.7 Na de laatste bemonstering begint de LED naast "STOP" te knipperen.

 Druk de knop "STOP" in.

4 Labtechpiekhoogte detector

4.1 Druk knop "POWER op "ON".

4.2 Stel de volgende voorgeschreven parameters in:

 a het aantal decimalen met "Decimal Point".

 b de vensterwijdte met "Window Width".

 c aantal monsters per uur met "Cups per Hour".

 d extra wastijd met "Wash-cycle"

 e basislijn verloop met "Min Count".

 f de gevoeligheid met "Sensitivity".

 g aan de achterzijde van het apparaat de "Polarity".

4.3 Stel het laboratoriumnummer in met de schakelaar "SAMPLE No".

 Houdt hierbij rekening met het aantal voorgaande standaarden en controle monster(s)

 Druk de knop "SET" in.

4.4 Druk knop "BASE SET" in.

4.5 Druk knop "SCALE" in als de piek van een standaardoplossing verschijnt. Wacht tot de LED's "Peak Found" en "N" oplichten.

4.6 Breng het getal op de display in overeenstemming met de voorgeschreven standaardwaarde met knop "SCALING"

4.7 Druk knop "RUN" in en knop "SCALE" uit.

De ingestelde waarde wordt uitgeprint.

4.8 Herhaal punt 4.5 t/m 4.7 voor volgende standaardoplossingen.

Korrektie is afhankelijk van gegeven richtlijnen in het analysevoorschrift.

4.9 Bij beëindiging van een serie monsters knop "RUN" uit drukken en de printstrook uit het venster laten lopen door knop "PRINT FEED" enkele malen in te drukken.

5 Beëindiging van de analyse

5.1 Druk knoppen "POWER" van de piekhoogtedetektor, rekorder, fotometer(s), en randapparatuur op "OFF".

5.2 Druk de klep(pen) van het reagensvoorkeuzepaneel geheel naar beneden.

5.3 Druk na een half uur de knoppen "POWER" van de monsterwisselaar en de pomp op "OFF".

5.4 Trek de klem van het pompdeksel omhoog en draai de schroef los. Laat het pompdeksel op de schroef rusten.

Voorschrift voor de automatische bepaling van bromide in water, grondextrakten, en gewas.

Apparatuur Skalar continuous-flow auto-analyzer

Monsterwisselaar

Slangenpomp

Bromide-module; zie bijlage 2.6 voor flowschema

Reaktiebak

Waterbad

Fotometer

Rekorder; Kipp & Zn, type BD 40/41

Piekhoogte detector; Labtech, type LT 100 P

Reagentia

Bufferoplossing, pH 6,3 - 6,4

los 40 g NaH_2PO_4 pa op in 100 ml ged. H_2O .

los 5,6 g NaOH pa op in 70 ml ged. H_2O .

voeg beide oplossingen toe aan 50 ml ged. H_2O , controleer de pH.

voeg voor gebruik 0,2 ml Teepol-610 per 50 ml buffer toe (bij troebeling zoveel meer Teepol-610 toevoegen tot de troebeling verdwijnt)

Zoutzuur-bromideoplossing

voeg 2,5 ml bromidehoofdstandaardoplossing toe aan 100 ml HCL 2N.

voeg voor gebruik 0,1 ml Brij-35 toe.

Natriumhypochloriet oplossing, 1N opgelost in 0,1N NaOH

deze oplossing wordt kant en klaar geleverd door BDH art.nr. 23039.

koel bewaren.

Natriumformiaat oplossing, 50%

los 50 g HCOONa pa op in 100 ml ged. H₂O.

Zwavelzuur, 14N

vul 194 ml H₂SO₄ 96 % pa aan tot 500 ml met ged. H₂O.

Zwavelzuur, 7N

vul 97 ml H₂SO₄ 96% pa aan tot 500 ml met ged. H₂O.

Zwavelzuur, 2N

vul 56 ml H₂SO₄ 96% pa aan tot 1 l met ged. H₂O.

Bromide-molybdaat oplossing

los 0,15 g KBr pa en 3.0 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O pa op in 100 ml ged. H₂O.

Fuchsine oplossing

los 6,0 mg fuchsine op in 100 ml H₂SO₄ 2N.

Reagensoplossing

Dagelijks vers bereiden!

voeg bij elkaar: 10 ml Bromide-molybdaat oplossing, 50 ml fuchsine oplossing, 40 ml H₂SO₄ 14N en 0,5 ml Brij-35.

2-Propanol

direct te gebruiken.

StandaardoplossingenBromidehoofdstandaardoplossing, 10 mmol/l

los 1,1901 g KBr pa (minstens 1 uur gedroogd bij 105°C) op in 1,0 l
ged. H₂O.

Tussenstandaardoplossing A, 1000 µmol Br⁻/l

25,0 ml hoofdstandaard aanvullen tot 250,0 ml met ged. H₂O.

Tussenstandaardoplossing B, 250 µmol Br⁻/l

25,0 ml tussenstandaard A aanvullen tot 100,0 ml met ged. H₂O.

Standaardreeks, 25 - 300 µmol Br⁻/l

300 µmol Br	:	30,0 ml Tst. A	aanvullen tot 100,0 ml met ged. H ₂ O
250 µmol Br	:	25,0 ml	Idem
200 µmol Br	:	20,0 ml	Idem
150 µmol Br	:	15,0 ml	Idem
100 µmol Br	:	10,0 ml	Idem
50 µmol Br	:	20,0 ml Tst. B	aanvullen tot 100,0 ml met ged. H ₂ O
25 µmol Br	:	10,0 ml	Idem

Instelling auto-analyzer voor bromide bepaling

0.1 Bromide-module.

0.2 Ged. H₂O.

0.5 Eveneens de knop "POWER" van het waterbad en de voeding van het reactiebad op "ON".

0.6 Voeg de reagentia in de volgende volgorde toe:

1^e bufferoplossing en de HCl-bromide oplossing
wacht 10 minuten

2^e hypochlorietoplossing en formiaatoplossing
wacht 10 minuten

3^e reagensoplossing, 2-propanol en zwavelzuur 7N.

1.1 kuvet: 10 mm, Ø 3,0 mm, opvulstuk 40 mm.

1.2 570 nm, 340-650 nm.

2.2 5 mm/min.

2.3 200 mV-VAR. De hoogste standaardoplossing op 90-95% van de rekorderuitslag draaien met knop "VAR".

3.1 49 sec.

3.2 70 sec.

3.3 1 sec.

4.2 a- 0, b- 80%, c- 30, d- Off, e- Off, f- 9, g- pos.

4.6 De standaardwaarden zijn gelijk aan de concentratie van de standaarden.

4.8 Na instelling van de hoogste standaardwaarde mogen de volgende standaarden geen grotere afwijking dan ± 2 geven.

Uitvoering van de analyse

Water

Alle watermonsters filtreren over Whatman no. 540. In het filtraat direkt bromide bepalen met behulp van de CF, volgens het bedieningsvoorschrift.

De resultaten staan direkt uitgedrukt in $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$.

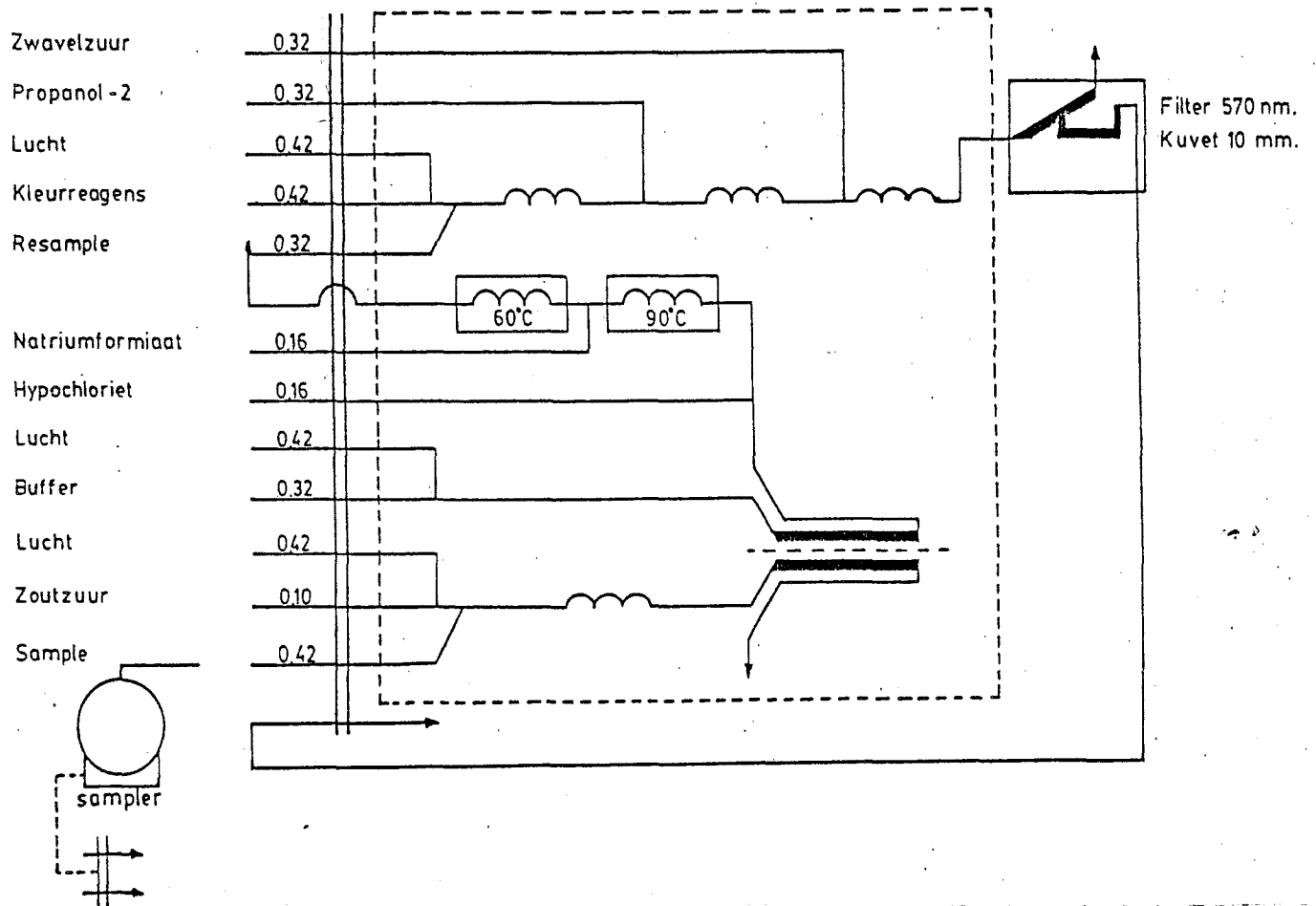
Grond

In grondextrakten direkt bromide bepalen met behulp van de CF, volgens het bedieningsvoorschrift.

De resultaten stann direkt uitgedrukt in $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$ extract.

Flowschema bromide bepaling met behulp van de continuous-flow analyzer.

30 cups/uur ; Sample-Wash: 50-70



BROMIDE BEPALING (in water en grond)
m.b.v. fuchsine.

Apparatuur:

Kroesjes; nikkel, inhoud ca. 50 ml. met deksel.
droogstoof of drooglampen; instelbaar op 80° C en zo mogelijk
 voorzien van ventilatiesysteem
moffeloven; instelbaar op 500° C.
centrifuge; Labofuge fabrikaat Hereaus.
destruktiebuizen; fabrikaat Tecator, inhoud 75 ml of 100 ml
digester; fabrikaat Tecator type 1009, aluminium blok digester geschikt
 voor plaatsing van 12 destruktiebuizen van 75 ml of 100 ml of
digester, fabrikaat Cenco, aluminium blokdigester geschikt voor
 plaatsing van 40 destruktiebuizen van 75 ml of 100 ml en
 gekoppeld aan een Time/Temp-Controller geschikt voor instelling
 van temperatuur- en tijdprogramma van de Cenco-digester.
flesjes, 30 ml.
spektrofotometer, fabrikaat Zeiss type PMQ II
 waarbij glazen kuvetten van 10 mm laagdikte.

Reagentia:

Ethanol; C₂H₅OH, 96% gedenatureerd.
Natriumhydroxyde; NaOH, 0,2M
 Los 8 gram NaOH p.a. op in 1 liter ged. H₂O
Zwavelzuur; H₂SO₄, 2N
 Verdun 56 ml H₂SO₄ 96%, p.a. tot 1,0 liter met ged. H₂O
Zwavelzuur; H₂SO₄, 0,05 N
 Verdun 25 ml H₂SO₄ 2N tot 1,0 liter met ged. H₂O
Zwavelzuur; H₂SO₄, 14N
 Verdun 388 ml H₂SO₄ 96% p.a. tot 1,0 liter met ged. H₂O
Bromide hoofdstandaardoplossing; 10 mmol KBr per liter.
 Los 1,1901 gram KBr, p.a. op tot 1,0 liter in ged. H₂O bij 105°C.
 Droog het KBr vooraf gedurende 1 uur bij 105°C.
 Bewaren in polytheen fles bij ± 4°C.
Bromide tussenstandaardoplossing; 500 µmol KBr per liter.
 Verdun 50,0 ml hoofdstandaardoplossing tot 1,0 liter met ged. H₂O.
 Deze oplossing steeds opnieuw bereiden.
Bromide standaardoplossingen; 10-300 µmol Br per liter.
 0 µmol Br per liter: 0,0 ml tussenstandaardoplossing aanvullen
 tot 100,0 ml met ged. H₂O
 10 µmol Br per liter: 2,0 ml idem
 25 µmol Br per liter: 5,0 ml idem
 50 µmol Br per liter: 10,0 ml idem
 75 µmol Br per liter: 15,0 ml idem
 100 µmol Br per liter: 20,0 ml idem
 150 µmol Br per liter: 30,0 ml idem
 200 µmol Br per liter: 40,0 ml idem
 250 µmol Br per liter: 50,0 ml idem
 300 µmol Br per liter: 60,0 ml idem

Natriumhypochloriet; NaClO 1 M opgelost in NaOH 0,1 M;
deze oplossing wordt gebruiksklaar geleverd door
BDH art.no. 23039. Bewaren bij $\pm 4^\circ\text{C}$.

Bufferoplossing; pH 6,3 - 6,4; $\pm 25 \mu\text{mol Br}$ per liter.
Los 40 gram NaH_2PO_4 , p.a. op in 100 ml ged. H_2O .
Los 5,6 gram NaOH , p.a. op in 70 ml ged. H_2O .
Meng deze beide oplossingen en voeg toe 50 ml ged. H_2O .
Voeg toe 0,6 ml bromidehoofdstandaardoplossing.

Natriumformiaat; HCOONa , 50%.
Los 50 gram HCOONa , p.a. op in 100 ml ged. H_2O .

Bromide-Molybdaatoplossing; $\text{KBr} \cdot (\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Los 0,15 gram KBr , p.a. en 3,0 gram $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$,
p.a. op in 100 ml ged. H_2O

Fuchsine; $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{ClN}_3$, 0,06 %
Los 6 mg fuchsine op in 100 ml H_2SO_4 2N.

Reagensoplossing; Meng 10 ml bromide-molybdaatoplossing en 50 ml fuchsine-
oplossing met 40 ml H_2SO_4 14N.
Dit reagens dagelijks vers bereiden !

Ethanol-Butanol; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - (\text{CH}_3)_3\text{COH}$.
Breng tert-butanol, p.a. in vloeibare vorm door licht
te verwarmen en voeg 5 ml ethanol, gedenatureerd, toe aan
95 ml butanol.

Uitvoering van de destructie

Pipetteer 30 ml van het extract of van het watermonster in een nikkelen kroes
van 50 ml. Voeg toe 10 ml ethanol 96% en 5 ml NaOH 0,2 M. Mengen.

Indampen tot droog in geventileerde droogstoof of onder drooglampen bij een
maximale temperatuur van 80°C .

Plaats de kroezen met deksel in een op 500°C voorverwarmde moffeloven gedurende
15 minuten. Koel af en voeg toe 20 ml H_2SO_4 0,05 N.

Oproeren met roerstaafje en overschenken in een centrifugebuis. Spoel na met
2 x 5 ml ged. H_2O . Centrifugeer gedurende 10 minuten bij ongeveer 4000 toeren
per minuut.

In de aldus verkregen oplossingen bromide bepalen volgens uitvoering A van de
bepaling en indien gewenst volgens uitvoering B van de bepaling.

Uitvoering A: wanneer de bromideconcentratie niet bekend is en hoger dan
 $25 \mu\text{mol.l}^{-1}$

Uitvoering B: wanneer de bromideconcentratie $\leq 75 \mu\text{mol.l}^{-1}$ en er tevens
behoefte is aan een grotere nauwkeurigheid.

Uitvoering A van de bepaling

Pipetteer achtereenvolgens in een destructiebuis:

2 ml bufferoplossing, 2 ml van de te analyseren oplossing (na uitvoering van
de destructie) of 2 ml van de standaardoplossingen, 0-25-50-100-200-250 en
300 $\mu\text{mol Br}$ per liter, 5 ml ged. H_2O en 0,5 ml Na-hypochlorietoplossing.
Na elke toevoeging goed mengen.

Plaats de destruktiebuizen in de digester en verwarm tot koken. Kook 10 minuten. Voeg direkt 0,5 ml formiaatoplossing toe. Koel af tot kamertemperatuur terwijl de buizen zijn afgedekt.

Pipetteer achtereenvolgens in flesjes van 30 ml:

1 ml verse reagensoplossing, 1 ml van de monsters en standaardoplossingen uit de destruktiebuizen, namengen en 3 minuten wachten, 2 ml ethanol-butanol en 1 ml H_2SO_4 14N.

Meet de absorbances in een 1 cm kuvet bij 571 nm ten opzichte van de standaardoplossing 0 $\mu\text{mol Br}$ per liter.

Aangezien bij bromidekoncentraties $>300 \mu\text{mol.l}^{-1}$ lagere absorbances worden gemeten, is het noodzakelijk om bij de duplowaarneming het te analyseren monster vooraf 1 : 1 te verdunnen met ged. H_2O . Indien na verdunning een belangrijk hogere bromidekoncentratie wordt gevonden is het noodzakelijk om grotere verdunningen toe te passen.

Uitvoering B van de bepaling

Pipetteer achtereenvolgens in een destruktiebuis:

2 ml bufferoplossing, 7 ml van de te analyseren oplossing (na uitvoering van de destruktie) of 7 ml van de standaardoplossingen, 0 - 10 - 25 - 50 en 75 $\mu\text{mol Br}$ per liter, 0,5 ml Na-hypochlorietoplossing. Na elke toevoeging goed mengen. Plaats de destruktiebuizen in de digester en verwarm tot koken. Kook 10 minuten. Voeg direkt 0,5 ml formiaatoplossing toe. Koel af tot kamertemperatuur terwijl de buizen zijn afgedekt.

Pipetteer achtereenvolgens in flesjes van 30 ml:

1 ml verse reagensoplossing, 1 ml van de monsters en standaardoplossingen uit de destruktiebuizen, namengen en 3 minuten wachten, 2 ml ethanol-butanol en 1 ml H_2SO_4 14N.

Meet de absorbances in een 1 cm kuvet bij 571 nm ten opzichte van de standaardoplossing 0 $\mu\text{mol Br}$ per liter.

Berekening

Zowel via uitvoering A als via uitvoering B worden de analyseresultaten rechtstreeks verkregen in $\mu\text{mol Br}$ per liter (eventueel toegepaste verdunningen in berekening brengen).

Geef de gemiddelde resultaten in 1 $\mu\text{mol Br}$ per liter nauwkeurig op. Toegestane verschillen tussen duplowaarnemingen en bepalingsgrenzen:

bij uitvoering A: concentraties $< 25 \mu\text{mol Br}$ per liter
als zodanig opgeven;
concentraties 25-300 $\mu\text{mol Br}$ per liter
maximaal 11 $\mu\text{mol Br}$ per liter;
concentraties $> 300 \mu\text{mol Br}$ per liter
maximaal 10% relatief.

bij uitvoering B: concentraties $< 10 \mu\text{mol Br}$ per liter
als zodanig opgeven;
concentraties 10-75 $\mu\text{mol Br}$ per liter
maximaal 6 $\mu\text{mol Br}$ per liter.

Waarnemingsresultaten voor de berekening van de dupliceerbaarheid van de bromidebepaling in grondextracten met behulp van de CF. De getallen staan uitgedrukt in $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$.

traject 5-100						traject 100-300	
e	d	e	d	e	d	e	d
67	64	16	17	5	7	267	264
8	9	64	67	11	12	118	105
22	22	68 *	60	45	46	120	121
36	35	21	17	13	15	138	141
30	29	19	18	23	19	104	106
50	54	19	20	9	9	166	154
33	35	20	20	13	14	192	190
11	14	41	42	41	41	120	118
10	12	28	28	42	37	247	230
9	13	95	95	18	17	151	153
7	13	14	17	29	32	121	124
7	9	33 *	40	48	47	157	146
11	11	36	33	83 *	95	296	292
93 *	82	25	27	17	16	171	175
15	15	38	39	31	32	134	133
22	22	23	24	10	8	155	154
7	9	29	28	75	75		
7	9	16	19	51	52		
28	30	17	22	19	21		
25	23	53	52	15	16		
11	12	61	56	21	23		
8	12	51	46	54 *	47		
30	31	15	12	28	28		
9	9	45	43	25	25		
5	5	10	9	18	18		
19	19	9	6	40	40		
42	41	9	7	46	48		
48	50	12	12	16	15		
12	12	13	15	18	19		
12	11	25	21	21	16		
9	10	8	8	20	18		
$\bar{m} = 27,4$						$\bar{m} = 208,8$	

Waarnemingsresultaten voor de berekening van de dupliceerbaarheid van de bromidebepaling in watermonsters met behulp van de CF.
De getallen staan uitgedrukt in $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$.

e	d	e	d	e	d
6	7	33	34	24	22
12	14	19	18	21	19
23	26	18	16	16	14
44	47	13	14	39	39
23	24	37	39	11	10
21	22	13	14	18	17
9	11	9	10	32	31
61	63	13	13	19	17
13	14	14	14	17	18
8	8	29	28	10	11
13	12	20	19	31	33
18	19	18	17	32	33
36	36	14	12	34	34
15	17	44	43	39	40
15	15	13	12	38	40
10	9	22	20	40	41
48	50	19	20	24	27
14	12	34	32	26	27
9	10	10 *	18	21	24
14	14	19	18	15	14
22	22	12	12	10	9
33	35	45	46	14	13
16	17	152	151	20	19
16	16	87	85	25	24
10	11	68	66	18	18
49	48	53	52	17	16
13	11	46	46	11	10
9	9	18	16	40	37
13	14	30	29	11	12
21	21	38	36	13	12
$\bar{m} = 25,2$					

Vergelijking tussen bromideconcentraties (in $\mu\text{mol Br}^-/\text{l}$) in water en grondextracten, bepaald met behulp van de CF en HPLC.

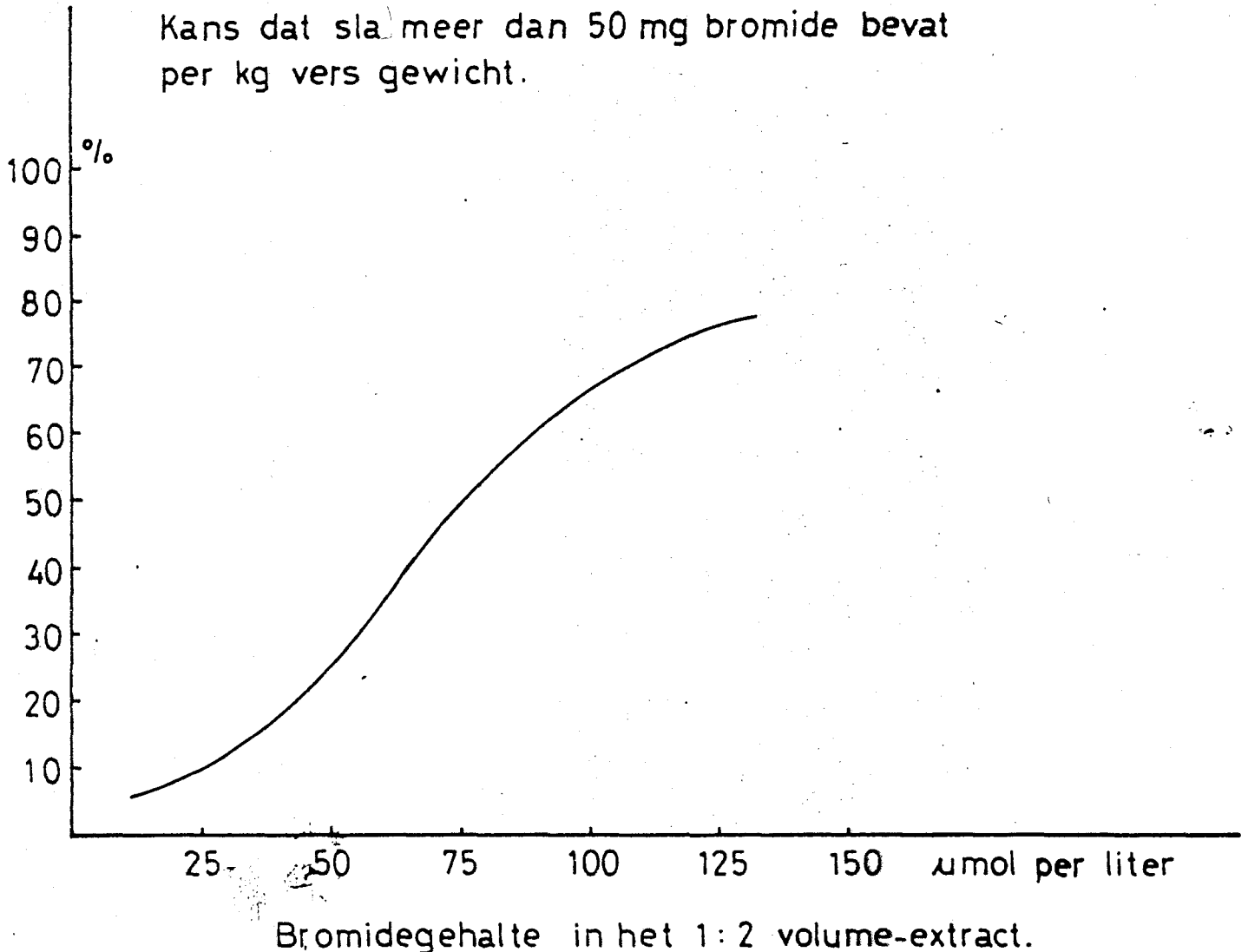
GROND				WATER			
HPLC	CF	HPLC	CF	HPLC	CF	HPLC	CF
42	39	83	78	55	54	16	13
36	28	134	131	70	64	63	51
21	19	29	28	97	91	90	76
14	5	19	16	66	68	11	16
20	13	27	21	58	64	20	18
27	33	36	31	605	588	3	7
44	42	53	45	72	76	159	139
12	17	94	77	547	600	16	24
4	10	120	106	124	128	4	9
4	13	24	29	129	128	5	6
6	9	25	22	168	172	7	10
14	15	21	18	125	136	38	35
239	279	45	32	170	177	94	85
33	29	162 *	61	228	242	19	24
87	80	23	23	8	8	19	22
22	33	37	28	6	6	5	12
24	30	34	37	12	9	139	130
28	31	29	29	16	14	7	14
29	24	54	45	26	21	6	11
15	10	109	103	238	260	11	11
28	22	16	24	196	195	42	38
41	32	20	21	83	86	50	47
66	59	36	32	39	36	24	26
42	35	13	14	110	105	30	29
35	29			4	7	9	14
53	47			4	6	54	50
$\bar{m} =$		42,1	40,3			80,6	81,9

Bromidegehalte van sla in afhankelijkheid van het bromidegehalte van de grond.

Het bromidegehalte van sla is hoger naarmate de grond meer bromide bevat. De kans dat in het gewas meer dan 50 mg per kg vers gewicht wordt aangetroffen, neemt toe naarmate de grond meer bromide bevat.

In onderstaande grafiek zijn tegen elkaar uitgezet:

- horizontaal, het bromidegehalte van de grond volgens de 1 : 2 volume-extract-methode;
- vertikaal, de procentuele kans op overschrijding van de 50 mg grens.



De lijn in de grafiek geeft ten naaste bij aan hoe groot de procentuele kans op overschrijding is bij een bepaald gehalte aan bromide in de grond. Bedraagt dit gehalte bijvoorbeeld 75 dan is de overschrijdingskans \pm 50 %.

Bij een bromidegehalte in de grond van 25 is deze kans \pm 10 %.

Nadrukkelijk zij vermeld dat alleen een kans kan worden genoemd en dat geen garantie kan worden gegeven.

U moet zelf beslissen of U bij een bepaald bromidegehalte in de grond door wilt gaan met spoelen of niet. Wij adviseren laat de kans op overschrijding van de 50 mg grens zo klein mogelijk zijn. Beter wat langer gespoeld dan afgekeurde sla met een te hoog bromidegehalte.

Het resultaat van het spoelen is naast de lengte van de spoelperiode onder andere ook afhankelijk van het bromidegehalte van het water. zie ommezijde

PROEFSTATION VOOR TUINBOUW ONDER GLAS

Richtlijnen te beoordeling van het bromidegehalte in water te gebruiken voor doorspoelen of beregenen ten behoeve van de teelt van sla.

DOORSPOELEN

Bromidegehalte spoelwater.

Hoe lager het bromidegehalte in het spoelwater is des te minder hoog zal het bromidegehalte na het doorspoelen in de grond zijn. Met een gehalte van 60 μmol in het water kan als voldoende lang doorgespoeld, het bromidegehalte in de grond worden verlaagd tot 15 μmol (uitgedrukt volgens de 1 : 2 volume-extractmethode).

Bij een gehalte van 15 in de grond is de kans dat het gehalte aan bromide in het gewas hoger is dan de toegestane hoeveelheid van 50 mg per kg vers gewicht, ongeveer 10%. Wanneer het gehalte in het water hoger is, dan zal het bromidegehalte in de grond eveneens hoger zijn en hierdoor ook de kans op overschrijding van het toelaatbare gehalte in het gewas.

Hoeveelheden spoelwater.

Gronden met poriën van weinig uiteenlopende grootte (zandgronden) spoelen gemakkelijker door dan gronden die poriën hebben van uiteenlopende grootte (zware zavel- en kleigronden). Vooral de kluiten in laatstgenoemde gronden kunnen problemen geven.

Zij kunnen na lang spoelen nog bromide bevatten. De geadviseerde hoeveelheden water zijn voor zand- en lichte zavelgronden 400 mm en voor zware zavel- en kleigronden minstens 600 mm, maar liever meer.

BEREGENEN

Tijdens de goeiperiode van de sla kan door verdamping van gewas en grond en door opstijging uit de ondergrond de bromideconcentratie in de bovenlaag toenemen. Daarom is het van belang voldoende water te geven om de concentratie te verlagen. Bovendien moeten wat betreft het bromidegehalte aan het beregeningswater hogere eisen worden gesteld dan aan het spoelwater, omdat dit water direct bij de wortels komt.

HOE TE HANDELEN

Het is aan te bevelen aler men met doorspoelen begint, het water op bromide te laten onderzoeken. Ook tijdens het doorspoelen zal het noodzakelijk kunnen zijn om dit regelmatig te doen. De reden hiervan is dat er kan worden rondgepompt en dat ook anderen in de buurt bezig kunnen zijn met hetzelfde werk.

Dit kan betekenen dat dan wordt gespoeld met water waarin reeds veel bromide aanwezig is.

Het beoogde effect zal dan minder zijn. Voordat met het beregenen van het gewas wordt begonnen is het eveneens aan te bevelen het gietwater op bromide te laten onderzoeken.