PROEFSTATION VOOR DE GROENTEN- EN FRUITTEELT ONDER GLAS TE NAALDWIJK.

Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk
A
2
B
50

Direkte Koncentratiemetingen bij de magnesium-bepaling d.m.v. atomaire absorptie in grond, water en gewas.

door: S.S. de Bes
P.A. van Dijk

Naaldwijk, december 1974.

222 1060

A/B 50

2514
Hamburch nr. 6829

Direkte koncentratiemetingen bij de magnesiumbepaling d.m.v. atomaire absorptie in grond, water en gewas.

Inhoud

	pag.
Inleiding	1
Algemene meetkondities	1
Koncentratiemetingen (algemeen)	4
Toepassingen: grond- water	6
gewas	10
Samenvatting	13
Literatuur	14
Bijlagen (1 en 2)	

Researchlab, Proefstation Naaldwijk

december 1974

S.S. de Bes
P.A. van Dijk

Inleiding:

Sinds juni 1974 beschikt het researchlab over een tweede atoomabsorptie spektrofotometer. Naast de Varian Techtron AA5, welke specifiek is voor methodiekontwikkeling en bijzondere onderzoekingen, maar ook vlamloze atomaire absorptie, is er nu tevens de beschikking over de Varian Techtron model 1280.
Dit instrument zal voornamelijk worden gebruikt voor het semiroutine-onderzoek van gewas, grond en water. Naast enkele beperkingen van ondergeschikt belang heeft dit instrument een aantal voordelen boven de AA5, welke speciaal voor routinematig onderzoek tot uiting komen, zoals de mogelijkheid van direkte koncentratiemeting en het geïntegreerd aflezen van het meetsignaal.
De toepasbaarheid van direkte koncentratiemetingen in het onderzoekprogramma van het researchlab wordt in dit verslag beschreven voor wat het element magnesium betreft. Getracht zal worden een voorschrift op te stellen, waarin voornamelijk de instelprocedure voor de metingen zijn weergegeven.

Algemene meetkondities:

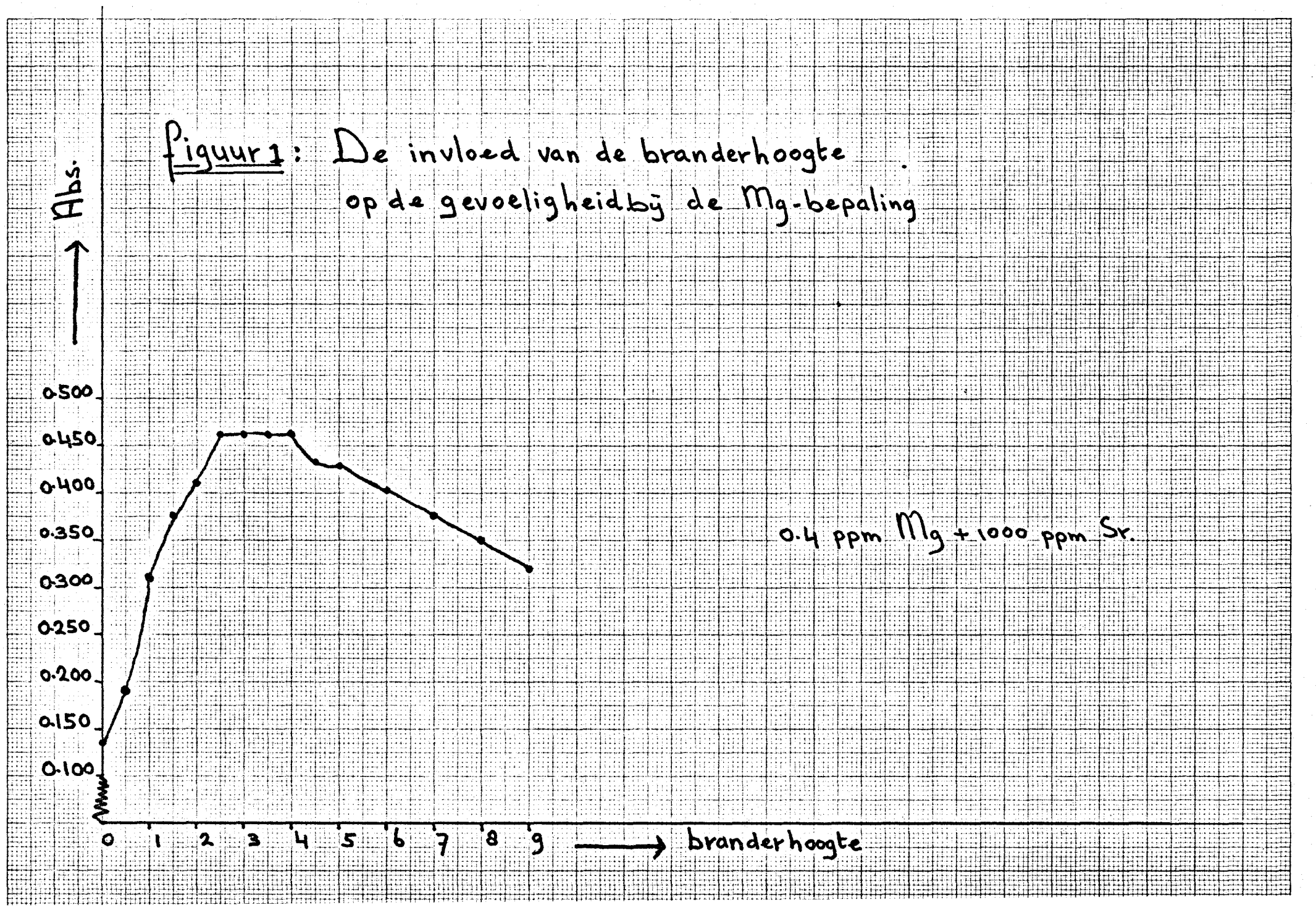
De bepaling van magnesium door middel van A.A. werd reeds in juli 1972 ingevoerd. Hierbij werden ondermeer storingen en nauwkeurigheid bepaald. Daar de essentie van de methodiek niet verandert, is het niet noodzakelijk om dergelijke onderwerpen opnieuw te onderzoeken.
De monstervoorbereiding behoeft geen aanpassing, zodat hiervoor kan worden verwezen naar de voorschriften, welke De Bes en Van Dijk (1) opstelden.
Andere meer algemene meetkondities werden wel nagegaan, zoals branderhoogte, deze werd voorheen niet in het voorschrift vastgelegd, maar steeds op de gevoeligste stand ingesteld, spleetbreedte, lucht-acetyleenverhouding en de lampstroom.
Dit werd niet alleen gedaan om de optimale standen te zoeken, maar ook om het gevolg van geringe afwijkingen bij de instelling te leren kennen. De optimale branderhoogte werd nagegaan door van een standaardoplossing van 0.4 ppm Mg in gedemineraliseerd water de extinkties te meten bij verschillende branderhoogten.

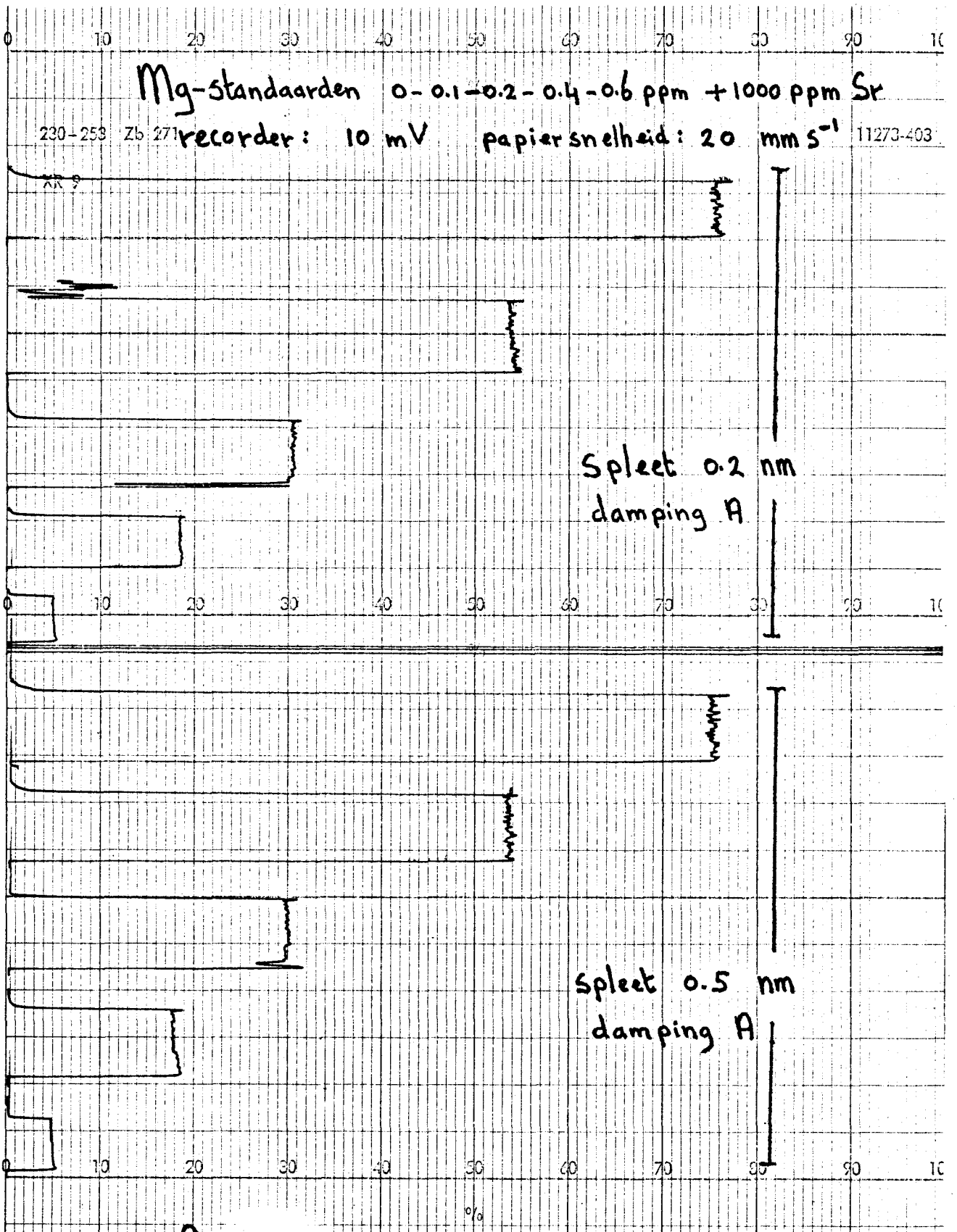
(aflezing: bovenvlak schuif met getallen op het apparaat).
De resultaten hiervan worden gegeven in tabel 1 en figuur 1.

branderhoogte arbitraire eenheden	Abs	branderhoogte arbitraire eenheden	Abs
0	0.136	4	0.463
½	0.191	4½	0.432
1	0.310	5	0.428
1½	0.376	6	0.403
2	0.411	7	0.375
2½	0.462	8	0.350
3	0.462	9	0.320
3½	0.462		

tabel 1: De invloed van de branderhoogte op de gevoeligheid.

Uit tabel 1 en figuur 1 blijkt duidelijk dat de branderhoogte de gevoeligheid sterk beïnvloedt, er is echter een vrij breed optimum, zodat de instelling niet al te kritisch is.
Gemeten moet worden bij branderhoogte 3 - 3½.
De keuze van de spleetbreedte is beperkt, daar de Varian Techtron 1280 slechts vier vaste keuze-mogelijkheden biedt, terwijl de keuzen 1.0 nm en 2.0 nm voor het element magnesium niet in aanmerking komen, omdat er in deze gevallen teveel licht op de detektor valt (lamp 3 mA), zodat het signaal niet meer tot 100% T kan worden gekorrigeerd.
Resteren de mogelijkheden 0.2 nm en 0.5 nm. Gezien het spektrum van magnesium dat door Varian (2) wordt gegeven, is een minimale keuze van de spleet geen absolute noodzaak.
Derhalve is de keuze van 0.2 nm als spleetbreedte gerechtvaardigd, temeer daar dit geen invloed op de gevoeligheid en op de signaalruis heeft, zoals figuur 2 toont.
Hoewel Varian in de handleiding ook een spleetbreedte van 0.5 nm adviseert, is het wel duidelijk, dat de invloed van de keuze van de spleetbreedte gering is op het analyseresultaat.
De optimale acetyleen-luchtverhouding werd nagegaan, door van een standaardoplossing van 0.4 ppm Mg de extinkties te meten bij verschillende acetyleenflows en bij één vaste luchtflow (minimum flow op model 80).
De resultaten hiervan zijn gegeven in tabel 2 en figuur 3.


Figuur 1: De invloed van de branderhoogte op de gevoeligheid bij de Mg-bepaling
Abs.
0.500
0.450
0.400
0.350
0.300
0.250
0.200
0.150
0.100
0.4 ppm Mg + 1000 ppm Sr.
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9
branderhoogte



230-253 Zb 271 **figuur 2:** Invloed van de spleetbreedte op de 11273-403
XR 9 signaalruis bij de Mg-bepaling d.m.v AA

acetyleenflow	Abs	acetyleenflow	Abs
0.8	0.423	2.6	0.581
1.0	0.505	2.8	0.569
1.2	0.526	3.0	0.570
1.4	0.563	3.2	0.576
1.6	0.577	3.4	0.568
1.8	0.591	3.6	0.559
2.0	0.596	3.8	0.539
2.2	0.595	4.0	0.528
2.4	0.593	4.4	0.489
		5.0	0.398

tabel 2: De invloed van de acetyleen-luchtverhouding op de gevoeligheid.

Zowel uit tabel 2 als ook uit figuur 3 blijkt duidelijk dat de grootste gevoeligheid ligt bij gebruik van de acetyleenflows 2.0 t/m 2.4. In het voorschrift zal daarom een acetyleenflow van 2.2 worden voorgeschreven, zodat kleine fluktuaties bij de instelling toelaatbaar zijn. De voorgeschreven acetyleen-luchtflows komen respektievelijk overeen met 2.1 en 11 liter gas per minuut.

De optimale lampstroom wordt gewoonlijk door de fabrikant opgegeven. Enerzijds mag de lampstroom niet te hoog zijn, daar de lampen een beperkte levensduur hebben en anderzijds niet te laag daar de instabiliteit dan groter wordt.

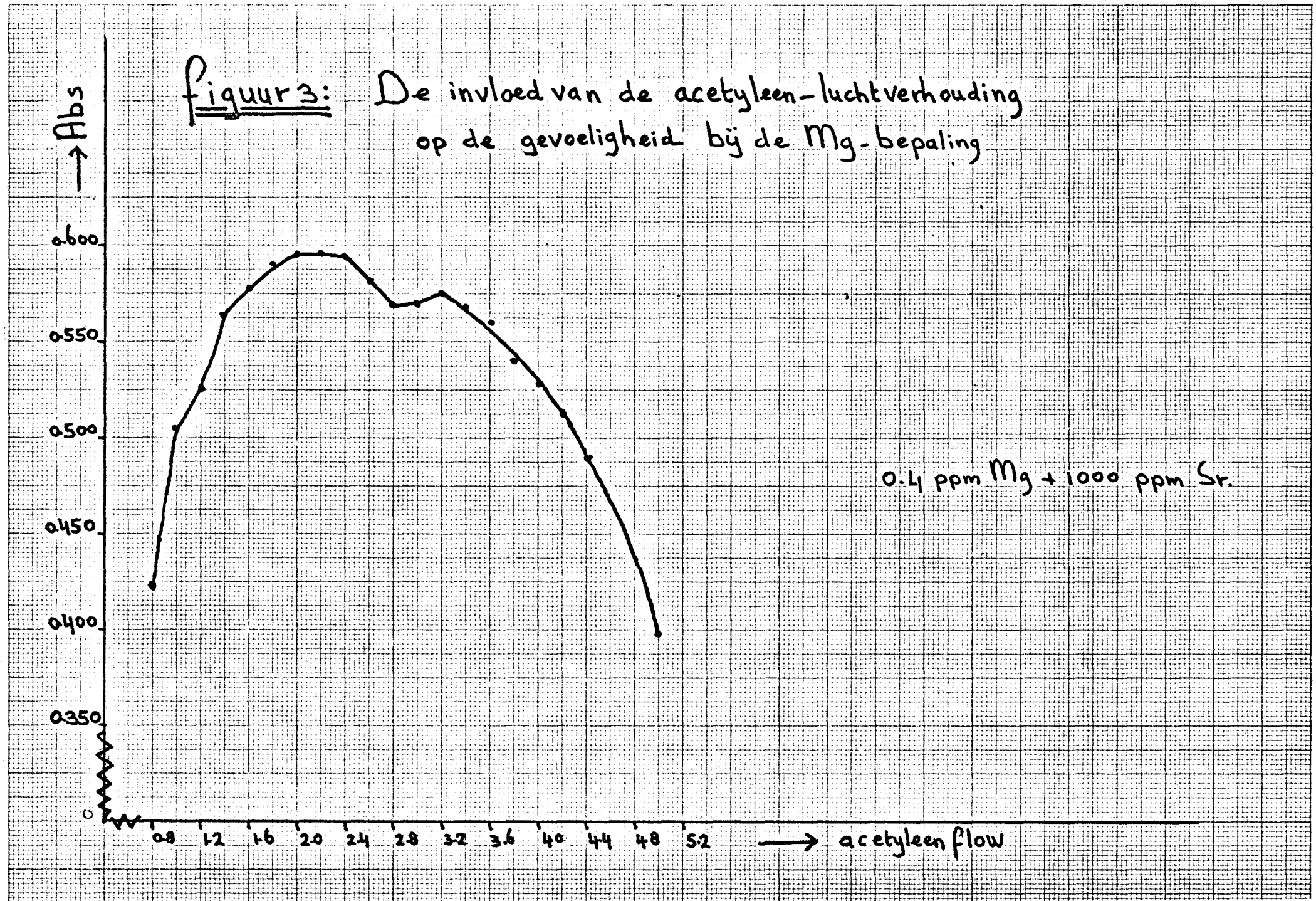
Veelal wordt volstaan met de in de handleiding opgegeven waarde. In sommige gevallen kan het achteraf nuttig zijn om te weten welke de invloeden zijn van een foutieve lampstroomkeuze.

Varian (2) toont voor elk element de invloed van de lampstroom op de gevoeligheid.

Hieruit is duidelijk te zien dat, in het geval van magnesium, bij afnemende lampstroom de gevoeligheid sterk toeneemt.

Geadviseerd wordt een lampstroom van 3 mA.

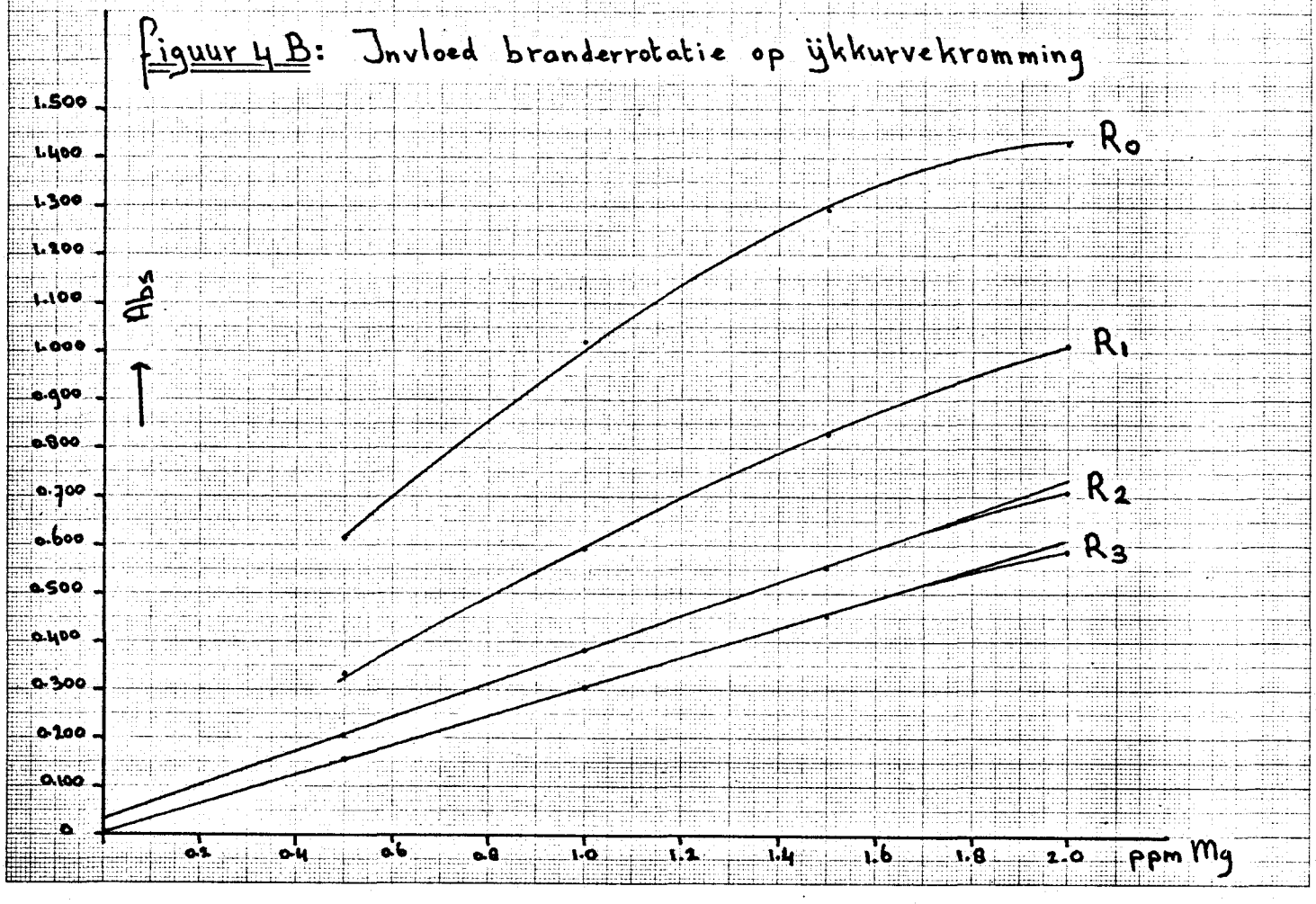
Om goed reproduceerbare ijkkurven te krijgen is het dus noodzakelijk om de lampstroom kritisch in te stellen op een vaste waarde van 3.0 mA, hetgeen bij de Varian Techtron model 1280 zeer goed mogelijk is.


figuur 3: De invloed van de acetyleen-luchtverhouding op de gevoeligheid bij de Mg-bepaling
Abs
0.600
0.550
0.500
0.450
0.400
0.350
0
0.8
1.2
1.6
2.0
2.4
2.8
3.2
3.6
4.0
4.4
4.8
5.2
acetyleen flow
0.4 ppm Mg + 1000 ppm Sr.

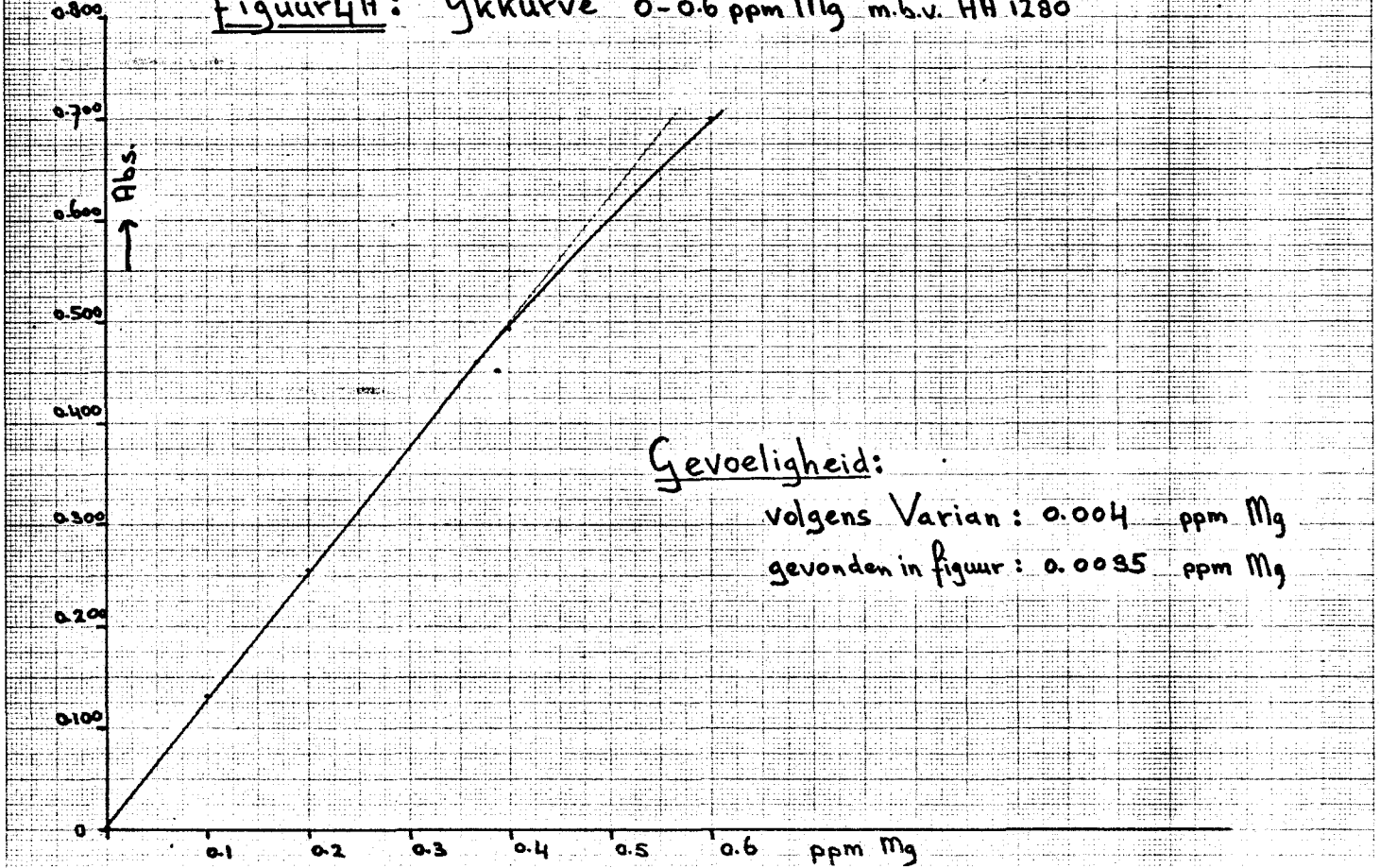
Koncentratiemetingen (algemeen)

Het principe van direkte koncentratiemeting is wezenlijk niets anders dan een (elektronische) mogelijkheid om het meetsignaal zodanig te versterken, dat er een gewenste getalwaarde bereikt wordt, die overeenstemt met de koncentratie in de meetoplossing. De eenheid waarin de koncentratie is uitgedrukt is niet van belang, mits het getal niet uit meer dan vier cijfers bestaat.
Voor een nauwkeurige en reproduceerbare koncentratiemeting zijn er echter een aantal voorwaarden, waaraan moet worden voldaan.
Ten eerste moet de ijkkurve vrijwel lineair zijn, daar de Varian Techtron 1280 met een tweepuntskurvekorrektor is uitgevoerd, kunnen slechts twee punten van de ijkkurve worden ingesteld.
De signaalversterking moet liefst zo klein mogelijk zijn en wordt begrensd door de faktoren 0.3x en 50x.
Naarmate de signaalversterking toeneemt, neemt ook de ruis toe, waardoor de aflezing bemoeilijkt wordt.
Een goed hulpmiddel hierbij is de mogelijkheid van het geïntegreerd aflezen. Het meetsignaal wordt hierbij gedurende drie of tien seconden gemiddeld en slechts dit gemiddelde wordt uitgelezen.
De tweepuntsinstelling vindt plaats door een "lage" en een "hoge" koncentratie van de ijkreeks te kiezen, zodanig dat de "lage" standaard een absorbance lager dan 0.2 en de "hoge" een absorbance hoger dan 0.4 en lager dan 1.0 geeft.
De koncentratie van de "hoge" standaard moet ongeveer vier à vijfmaal hoger liggen dan de koncentratie van de lage standaard.
Uiteraard zijn dit vuistregels en geen stringente voorwaarden, zodat kleine afwijkingen hierin toelaatbaar kunnen zijn.
Bij de diverse Mg-bepalingen door middel van A.A. worden steeds twee standaardreeksen gebruikt te weten 0 - 0.6 ppm Mg en 0 - 2.0 ppm Mg.
Voor de reeks 0 - 0.6 ppm Mg is de ijkkurve gekonstrueerd na meting met de Varian Techtron 1280 in figuur 4A.
Hieruit blijkt dat de opgegeven gevoeligheid ruimschoots bereikt wordt. Alleen tussen de hoogste twee punten van de reeks vindt kromming plaats en deze is zelfs vrij gering.
Om rechtstreeks koncentraties te kunnen meten in ppm moet eerst worden nagegaan welke keuze van instelstandaarden het beste resultaat geven. In tabel 3 zijn achtereenvolgens gegeven, de absorbance volgens figuur 4A, de signaalversterkinsfaktor, welke

Figuur 4 B: Invloed branderrotatie op ijkkurvekromming



Figuur 4 A: Ijkkurve 0-0.6 ppm Mg m.b.v. AA 1280



Gevoeligheid:

volgens Varian: 0.004 ppm Mg

gevonden in figuur: 0.0035 ppm Mg

nodig is, om rechtstreeks ppm Mg te kunnen meten, de resultaten in ppm Mg in 3 decimalen bij instelling met verschillende kombinaties van standaarden.

Reeks	Abs	s.v.f.	ppm Mg (0.1-0.4)	ppm Mg (0.1-0.6)	ppm Mg (0.2-0.6)
0	0.001	-	0.002	0.002	0.002
0.100	0.132	0.76	0.100	0.100	0.103
0.200	0.256	0.78	0.198	0.194	0.200
0.400	0.493	0.81	0.401	0.392	0.399
0.600	0.700	0.86	0.625	0.608	0.600

tabel 3: De keuze van instelstandaarden voor Mg-koncentratiemetingen < 0.6 ppm Mg.

Uit tabel 3 blijkt dat de keuze van 0.2 ppm Mg als "lage" en 0.6 ppm Mg als "hoge" instelstandaarden zeer goede resultaten geeft.
De uitlezing in drie decimalen geeft geen problemen.
Bij normale absorptiemetingen met behulp van de AA-5 wordt de brander geroteerd bij gebruik van de reeks 0 - 2.0 ppm Mg, daar extinkties >1.0 niet kunnen worden uitgelezen door dit apparaat. De brander wordt dan zodanig geroteerd, dat de standaard 2.0 ppm Mg een extinktie geeft van ± 0.85.
Met behulp van de AA 1280 kunnen extinkties tot 2.0 gemeten worden. Dit geeft de mogelijkheid om het krommingsverloop van de ijkkurven te onderzoeken, naarmate de brander verder geroteerd wordt.
In tabel 4 zijn een aantal extinkties gegeven met bijbehorende signaalversterkingsfaktoren, welke nodig zouden zijn om de uitlezing in ppm Mg in twee decimalen te doen plaatsvinden.
De verschillende gevonden ijkkurven worden in figuur 4B gegeven.

Reeks	Abs R0	svf	Abs R1	svf	Abs R2	svf	Abs R3	svf
0	0.002	-	0.002	-	0.001	-	0.000	-
0.50	0.616	0.08	0.336	0.15	0.209	0.24	0.154	0.32
1.00	1.021	0.10	0.593	0.17	0.381	0.26	0.308	0.32
1.50	1.292	0.12	0.830	0.18	0.556	0.27	0.458	0.33
2.00	1.429	0.14	1.015	0.20	0.710	0.28	0.589	0.34

tabel 4: Onderzoek krommingsverloop ijkkurve 0-2 ppm Mg door branderrotatie.

Uit figuur 4B blijkt duidelijk dat de ijkkurve niet alleen nadert tot een rechte, maar ook door de oorsprong gaat wanneer men voldoende roteert. (in figuur 4B, R3 d.w.z. 2.0 ppm Mg→± 0.6 A).
De instelstandaarden 0.5 ppm Mg als "lage" en 2.0 ppm Mg als "hoge" bleken goede resultaten te geven.
Getuige tabel 5.

Reeks	Abs na rotatie	svf	ppm Mg (0.5-2.0)
0	0.000	-	0.01
0.50	0.154	0.32	0.50
1.00	0.308	0.32	1.00
1.50	0.458	0.33	1.52
2.00	0.589	0.34	2.00

tabel 5: Keuze instelstandaarden voor Mg-koncentratiemetingen 0.5 - 2 ppm Mg.

Het uitdrukken van de koncentratie in twee decimalen is alleszins redelijk, daar dit bij normale absorptiemetingen, waarbij aflezing via ijkkurve plaatsvindt dezelfde nauwkeurigheid bereikt wordt.
Daar er slechts geringe verschillen in absorptie optreden tussen de reeksen in waterig milieu en die in verdund sterk zuur milieu kan het bovenstaande zowel op het grond-wateronderzoek als ook op het gewasonderzoek worden toegepast.

Toepassing Grond - Water - onderzoek:

Bij het normale grond- en wateronderzoek worden de Mg-gehalten uitgedrukt in mval per liter. Hierbij kan meestal worden volstaan met 20 of 50-voudige verdunning, waarmee tot 8 mval Mg per liter rechtstreeks bepaald kan worden.
Hoewel het rechtstreeks koncentratiemeten in ppm Mg het aflezen van ijklijnen overbodig maakt, moet er toch nog steeds worden omgerekend van ppm Mg naar mval Mg per liter.
Nagegaan werd of er niet rechtstreeks mval Mg per liter kon worden gemeten met het bovenstaande als leidraad.
Rekening houdend met de meest voorkomende verdunningsfaktoren kunnen de gehalten van de reeksen worden omgerekend.
In tabel 6 zijn de absorpties, de omrekeningen en de signaalversterkingsfaktoren en de uitgelezen koncentraties in mval Mg per liter gegeven bij een 20-voudige en 50-voudige verdunning

voor de standaardreeks 0 - 0.6 ppm Mg.

Reeks ppm Mg	Abs	20-voudige verdunning			50-voudige verdunning		
		svf	mval Mg per liter berekend	gevonden	svf	mval Mg per liter berekend	gevonden
0.000	0.001	-	0.000	0.006	-	0.000	0.008
0.100	0.132	1.24	0.164	0.170	3.11	0.411	0.422
0.200	0.256	1.29	0.329	0.328	3.21	0.822	0.822
0.400	0.493	1.33	0.658	0.652	3.34	1.645	1.630
0.600	0.700	1.41	0.987	0.986	3.53	2.467	2.472

tabel 6: Direkte koncentratiemetingen in mval Mg per liter in 20-en 50 maal verdunde waterige oplossingen tot een gehalte van maximaal 0.6 ppm Mg in de meetoplossing.

Ook hier werden dezelfde instelstandaarden gebruikt als bij de metingen in ppm Mg. Hoewel de resultaten in mval Mg per liter altijd in 2 decimalen wordt opgegeven, is het voor deze lage gehalten mogelijk en voor de afronding wenselijk, de gehalten in 3 decimalen uit te lezen.
De afwijkingen tussen de gevonden en de berekende gehaltewaarden zijn miniem te noemen en komen overeen met die in de laatste kolom van tabel 3, waar de Mg-koncentratie in ppm Mg werd uitgelezen.
Om een indruk te krijgen van de nauwkeurigheid, waarmee de berekende gehalten kunnen worden ingesteld en met welke nauwkeurigheid een éénmalige (geïntegreerde) uitlezing kan worden gedaan, werd de dupliceerbaarheid bepaald.
Hiertoe worden metingen verricht met de reeks 0 - 0.6 ppm Mg, rekening houdend met zowel 20- als 50-voudige verdunningen.
Met de hierboven genoemde instelstandaarden werden de juiste koncentraties ingesteld in mval Mg per liter.
Daarna werd de reeks in z'n geheel elf maal gemeten, met behulp van integratie. Integratietijd 3 seconden.
Hieruit werden berekend: de gemiddelden, de standaardafwijkingen, de variatie coëfficiënten ten opzichte van gemiddelden en de procentuele afwijking van de gemiddelden ten opzichte van de berekende koncentraties.
De resultaten zijn weergegeven in tabel 7.

Reeks ppm Mg	20-voudige verdunning					50-voudige verdunning				
	berek.	gevonden gem.	S.	V.C.	Δ %	berek.	gevonden gem.	S.	V.C.	Δ %
0	0.000	0.009	±0.0014	-	-	0.000	0.010	±0.0021	-	-
0.1	0.164	0.161	±0.0013	0.8	-1.8	0.411	0.401	±0.0029	0.7	-2.4
0.2	0.329	0.324	±0.0023	0.7	-1.5	0.822	0.827	±0.0072	0.9	+0.6
0.4	0.658	0.645	±0.0052	0.8	-2.0	1.645	1.635	±0.0068	0.4	-0.6
0.6	0.987	0.979	±0.0105	1.1	-0.8	2.457	2.459	±0.0174	0.7	-0.4
gem.	0.534	0.527	±0.0048	0.9	-1.3	1.336	1.330	±0.0086	0.6	-0.4

tabel 7: Dupliceerbaarheid direkte Mg-koncentratiemetingen in mval Mg per liter bij gebruik van reeks 0 - 0.6 ppm Mg.

De spreiding tussen de elf geïntegreerde waarnemingen is vrij klein. De procentuele afwijking tussen de gemiddelden uit elf waarnemingen is in grote mate afhankelijk van toevallige fouten bij het instellen en bereiden van de standaarden.
Toch moet, gezien de afleesnauwkeurigheid, bij de instelling van de reeks het hanteren van een 2s-grens haalbaar zijn.
Dit houdt in dat instellen van de standaarden aan het begin van de metingen zo nauwkeurig mogelijk moet plaatsvinden en dat bij kontrole halverwege en aan het einde van de metingen de uitlezing maximaal tweemaal de standaarddeviatie mag verschillen van de uitlezing, die bij het begin van de meting werd gevonden.
Tevens kan voor de verschillen tussen de duplo's van de monsters één 3-s-grens worden gehanteerd.
Dit laatste kan slechts als richtlijn worden gebruikt, daar er voor de beoordeling van duplowaarnemingen beter kan worden uitgegaan van veel metingen in diverse soorten monsters, waarbij klasse-indeling moet plaatsvinden.
De in de gekozen klassen berekende standaardafwijking geeft een beter beeld omdat er dan rekening wordt gehouden met monsterinvloeden zoals homogeniteit, verdunningsfout, storende komponenten en matrix effekt.
Voorlopig kan worden volstaan met een toegestane afwijking van ± 3% tussen de duplo's (uitgezonderd de monsters met zeer lage Mg-koncentraties). Volgens het bovenstaande kunnen rechtstreeks Mg-koncentraties tot ca. 2.5 mval Mg per liter worden gemeten. Veelal zijn er hogere gehalten te meten.

Hiertoe wordt gemeten met geroteerde brander in dezelfde meetoplossingen bij gebruik van een reeks 0.5 - 2.0 ppm Mg.
Ook hierbij werd getracht rechtstreeks Mg-koncentraties te meten uitgedrukt in mval Mg per liter.
In tabel 8 zijn de absorpties, omrekeningen, signaalversterkingsfaktoren en de uitgelzen koncentraties in mval Mg per liter gegeven bij een 20-voudige en 50-voudige verdunning voor de standaardreeks 0.5 - 2.0 ppm Mg.

Reeks ppm Mg	Abs	20-voudige verdunning			50-voudige verdunning		
		svf	mval Mg per liter berekend	gevonden	svf	mval Mg per liter berekend	gevonden
0.00	0.000	-	0.00	0.02	-	0.00	0.05
0.50	0.154	0.53	0.82	0.82	1.34	2.06	2.06
1.00	0.308	0.53	1.64	1.64	1.33	4.11	4.15
1.50	0.458	0.54	2.47	2.48	1.35	6.17	6.24
2.00	0.589	0.56	3.29	3.30	1.40	8.22	8.24

tabel 8: Direkte koncentratiemetingen in mval Mg per liter in 20 en 50 maal verdunde waterige oplossingen tot een gehalte van maximaal 2.0 ppm Mg in de meetoplossing.

De gehalten worden hier slechts in 2 decimalen uitgelezen, daar 3 decimalen een te grote signaalversterkingsfaktor vereist, waarmee dan tevens de derde decimaal zeer onbetrouwbaar zou worden als gevolg van de toenemende ruis.
Vervolgens werd de nauwkeurigheid nagegaan van de direkte Mg-koncentratiemetingen bij gebruik van de reeks 0.5 - 2.0 ppm Mg, op dezelfde wijze als hierboven beschreven voor de standaardreeks 0 - 0.6 ppm Mg. Als instelstandaarden werden hier weer 0.5 ppm Mg en 2.0 ppm Mg gekozen.
De resultaten zijn vermeld in tabel 9.

Reeks ppm Mg	20-voudige verdunning					50-voudige verdunning				
	berek.	gevonden gem.	S	V.C.	Δ %	berek.	gevonden gem.	S	V.C.	Δ %
0	0.00	0.00	+0.005	-	-	0.00	0.01	+0.008	-	-
0.5	0.82	0.82	+0.008	1.0	0.0	2.06	2.03	+0.008	0.4	-1.5
1.0	1.64	1.66	+0.011	0.7	+1.2	4.11	4.12	+0.021	0.5	+0.2
1.5	2.47	2.50	+0.007	0.3	+1.2	6.17	6.20	+0.024	0.4	+0.5
2.0	3.29	3.28	+0.009	0.3	-0.3	8.22	8.17	+0.023	0.3	-0.7

gem.	2.06	2.06	±0.009	0.4	0.0	5.14	5.13	±0.019	0.4	-0.2

Tabel 9: Dupliceerbaarheid direkte Mg-koncentratiemetingen in mval Mg per liter bij gebruik reeks 0.5 - 2.0 ppm Mg.

Ook hier zijn zeer kleine variatiecoëfficiënten gevonden.
De procentuele afwijking is opnieuw vrij gering en blijkt soms numeriek gelijk te zijn aan de variatiecoëfficiënt.
Bij de instelling zal de 2 s-grens eveneens kunnen worden gehandhaafd, terwijl voor het verschil tussen duplowaarnemingen wederom de 3 s-grens kan worden gehanteerd.
Alle restrikties gemaakt hierboven zijn onverminderd van toepassing op de iets hogere Mg-koncentraties. Hierbij kan voorlopig een afwijking van ± 3% tussen de duplowaarnemingen worden toegestaan alvorens tot een triplowaarneming wordt besloten.

Konklusie:

Het direkt Mg-koncentraties meten in watermonsters en waterige oplossingen met de Varian Techtron atoomabsorptiespektrofotometer model 1280 is goed uitvoerbaar met een voldoende nauwkeurigheid en is arbeidsbesparend, doordat het aflezen van een kromme ijkkurve en het omrekenen overbodig zijn geworden.
Een voorschrift voor de instelling bij en de uitvoering van de metingen werd opgesteld en per 01-12-'74 in gebruik genomen. (bijlage 1).

Toepassing Gewasonderzoek:

Bij het gewasonderzoek worden de gehalten uitgedrukt in % Mg in het stoofdroge materiaal. Vrijwel altijd wordt gemeten in 200-voudige verdunningen van de gewasdestruaten (3 gram materiaal → 100.0 ml).
Op deze wijze kan rechtstreeks Mg worden gemeten tot gehalten van 1.33% Mg. Het rechtstreeks bepalen in ppm Mg levert geen problemen op getuige de tabellen 3 en 5.
Nagegaan werd of het hierbij noodzakelijke rekenwerk kan worden vermeden door rechtstreeks aflezingen in % Mg te verkrijgen.
Rekening houdend met een konstante inzetverhouding van 3 gram : 100 ml. en daarna een konstante verdunningsfaktor van 200, kunnen de gehalten van de reeksen worden uitgedrukt in % Mg in

het luchtdroge materiaal.
In tabel 10 zijn de absorpties, omrekeningen, signaalversterkingsfaktoren en de uitgelezen koncentraties in % Mg gegeven bij een 200-voudige verdunning voor de standaardreeksen 0 - 0.6 ppm Mg en 0.5 - 2.0 ppm Mg (na branderrotatie).

Reeks ppm Mg	Abs	svf	berek. % Mg	gev. % Mg	Reeks ppm Mg	Abs	svf	berek. % Mg	gev. % Mg
0.000	0.000	-	0.000	0.003	0.00	0.000	-	0.000	±0.000
0.100	0.129	0.52	0.067	0.065	0.50	0.233	1.43	0.333	0.329
0.200	0.258	0.52	0.133	0.130	1.00	0.442	1.51	0.667	0.669
0.400	0.503	0.53	0.267	0.258	1.50	0.630	1.59	1.000	0.995
0.600	0.742	0.54	0.400	0.402	2.00	0.800	1.67	1.333	1.335

tabel 10: Direkte koncentratiemetingen in % Mg in 200 maal verdunde gewasdestruaten tot een gehalte van 2.0 ppm Mg in de meetoplossing.

Hoewel de resultaten gewoonlijk in twee decimalen worden opgegeven, blijkt meting in drie decimalen mogelijk.
De instelstandaarden bleven gelijk aan die welke bij metingen in ppm Mg werden gebruikt. De afwijkingen tussen de gevonden koncentraties en de berekende koncentraties zijn gering.
De nauwkeurigheid van de instelling en de uitlezing werd nagegaan door de dupliceerbaarheid te bepalen. Hiertoe werden de standaardreeksen ingesteld als in tabel 10 en vervolgens elf maal gemeten, waarbij de uitlezing plaatsvond met behulp van integratie (integratietijd 3 seconden).
In tabel 11 zijn gegeven de gemiddelden, de standaardafwijkingen, de variatiecoëfficiënten ten opzichte van de gemiddelden en de procentuele afwijking van de gemiddelden ten opzichte van de berekende gehalten van de standaardreeksen.

Reeks ppm Mg	berekend % Mg	gevonden (gem) % Mg	s % Mg	v.c. %	Δ %
0.000	0.000	0.003	±0.0007	-	-
0.100	0.067	0.068	±0.0008	1.2	+1.5
0.200	0.133	0.135	±0.0009	0.7	+1.5
0.400	0.267	0.265	±0.0013	0.5	-0.7

Reeks ppm Mg	berekend % Mg	gevonden (gem) % Mg	s % Mg	v.c. %	%
0.600	0.400	0.400	±0.0021	0.5	0.0
gem.	0.217	0.217	±0.0013	0.6	0.0
0.00	0.000	0.002	±0.0011	-	-
0.50	0.333	0.335	±0.0018	0.5	+0.6
1.00	0.667	0.663	±0.0016	0.2	-0.6
1.50	1.000	0.986	±0.0039	0.4	-1.4
2.00	1.333	1.349	±0.0073	0.5	+1.2
gem.	0.833	0.833	±0.0036	0.4	0.0

tabel 11: Dupliceerbaarheid in direkte Mg-koncentratiemetingen in % Mg in luchtdroog gewas bij gebruik van reeksen 0 - 0.6 ppm Mg en 0.5 - 2.0 ppm Mg in 200-voudige verdunde destruaten.

Uit tabel 11 blijkt dat de dupliceerbaarheid zeer goed is, getuige de lage variatiecoëfficiënten.
Instelling in 3 decimalen is goed uitvoerbaar en voor de afronding zeker ook zinvol. De instelnauwkeurigheid is ook hier in sterke mate afhankelijk van toevallige fouten, daar er ook bij hantering van een 2 s-grens als toelaatbare afwijking ten opzichte van de berekende gehalten slechts een geringe uitleesfout wordt gemaakt.
Om de toelaatbare verschillen tussen duplowaarnemingen te leren kennen, is het noodzakelijk om een groot aantal waarnemingen in klassen in te delen en per klasse de standaarddeviatie te berekenen, teneinde richtlijnen te kunnen opstellen, welke gebaseerd zijn op de praktijk.
Voorlopig kan worden volstaan met een vuistregel, welke een afwijking van ± 2.5 % tussen de duplowaarnemingen toestaat.

Konklusie:

Het direkt Mg-koncentraties meten bij het gewasonderzoek met de Varian Techtron atoomabsorptiespektrofotometer model 1280 is goed uitvoerbaar met een goede nauwkeurigheid en is arbeidsbesparend, doordat het aflezen van een kromme ijkkurve en het

omrekenen overbodig zijn geworden.
Een voorschrift voor de instelling bij en de uitvoering van de metingen werd opgesteld en per 15-12-'74 in gebruik genomen. (bijlage 2).

Samenvatting:

De bepaling van magnesium door middel van atomaire absorptie in water, grond en gewas waarbij rechtstreeks koncentraties worden gemeten, blijkt met voldoende nauwkeurigheid technisch goed uitvoerbaar te zijn met de Varian Techtron atoomabsorptie-spektrofotometer model 1280.
Voorschriften welke de uitvoering van de meting beschrijven, zijn opgesteld zonder principiële wijzigingen in de methodiek aan te brengen.
Een eerste stap naar volledige automatisering is wellicht hiermede gedaan.

Literatuur:

1. Bes S.S. de - en P.A. van Dijk
De bepaling van magnesium door middel van atomaire absorptie in grond-, gewas- en watermonsters (juli 1972).

2. Varian Techtron
Hollow cathode lamp data (1973).

bijlage 1

Mg-GROND/WATER

Mg-koncentratiemetingen in water en waterige grondextracten door middel van Varian Techtron 1280.

0 Algemeen:

0.04 lampvoeding: 3.0 mA (precies)
0.05 spleetbreedte: 0.2 nm
0.06 golflengte: 285.2 nm
0.07 branderhoogte: 3 - 3½

1 Vlamontsteking:

1.1 brander: Varian Techtron 02-100036-00 (blauw)
1.3 gasmengsel: AIR/ACET
1.4 "FUEL": 2.2 "OXIDANT": 4.4 (volledig→←)

2 Optimalisering Meetkondities:

2.2 optimaliseren: verstuif standaard 0.6 ppm Mg (absorbance ± 0.730) of standaard 0.4 ppm Mg (absorbance ± 0.520)

2.4 extinkties standaardoplossingen nadat 0 ppm Mg op absorbance 0.000 (± 0.003) is gebracht met knop "ZERO"

reeks 0 - 0.6 ppm Mg:	Ext.	toegestane afwijking
0.1 ppm Mg	0.130	± 0.004
0.2 ppm Mg	0.255	± 0.006
0.4 ppm Mg	0.490	± 0.010
0.6 ppm Mg	0.700	± 0.014

Voor reeks 0.5 - 2.0 ppm Mg (na rotatie tot volgende resultaten)

0.5 ppm Mg	0.155	± 0.004
1.0 ppm Mg	0.310	± 0.006
1.5 ppm Mg	0.460	± 0.010
2.0 ppm Mg	0.590	± 0.012

gevoeligheid: volgens opgave fabrikant 0.004 ppm Mg

3 Extinktiemetingen:

3.0 integratietijd: 3 seconden

4 Koncentratiemetingen:

4.0 zie 2.4

4.2 bij reeks 0 - 0.6 ppm Mg in 3 decimalen

bij reeks 0.5 - 2.0 ppm Mg in 2 decimalen

4.4 bij reeks 0 - 0.6 ppm Mg blanko op nul stellen

bij reeks 0.5 - 2.0 ppm Mg blanko op nul stellen indien mogelijk (geen waarnemingen $<$ 0.5 ppm Mg)

4.5 instelstandaarden bij 20-voudige verdunning: Reeks 0-0.6 ppm Mg.

LOW: 0.2 ppm Mg instellen op 0.329 mval Mg liter^{-1}

HIGH: 0.6 ppm Mg instellen op 0.987 mval Mg liter^{-1}

Na instelling moet worden gevonden:

0 ppm Mg $\longrightarrow$ 0.000 ($\pm$ 0.003) mval Mg liter^{-1}

0.1 ppm Mg $\longrightarrow$ 0.164 ($\pm$ 0.003) mval Mg liter^{-1}

0.2 ppm Mg $\longrightarrow$ 0.329 ($\pm$ 0.005) mval Mg liter^{-1}

0.4 ppm Mg $\longrightarrow$ 0.658 ($\pm$ 0.011) mval Mg liter^{-1}

0.6 ppm Mg $\longrightarrow$ 0.987 ($\pm$ 0.021) mval Mg liter^{-1}

instelstandaarden bij 50-voudige verdunning: Reeks 0-0.6 ppm Mg.

LOW: 0.2 ppm Mg instellen op 0.822 mval Mg liter^{-1}

HIGH: 0.6 ppm Mg instellen op 2.467 mval Mg liter^{-1}

Na instelling moet worden gevonden:

0 ppm Mg $\longrightarrow$ 0.000 ($\pm$ 0.004) mval Mg liter^{-1}

0.1 ppm Mg $\longrightarrow$ 0.411 ($\pm$ 0.006) mval Mg liter^{-1}

0.2 ppm Mg $\longrightarrow$ 0.822 ($\pm$ 0.012) mval Mg liter^{-1}

0.4 ppm Mg $\longrightarrow$ 1.645 ($\pm$ 0.015) mval Mg liter^{-1}

0.6 ppm Mg $\longrightarrow$ 2.467 ($\pm$ 0.035) mval Mg liter^{-1}

instelstandaarden bij 20-voudige verdunning: Reeks 0.5-2.0 ppm Mg.

LOW: 0.5 ppm Mg instellen op 0.82 mval Mg liter^{-1}

HIGH: 2.0 ppm Mg instellen op 3.29 mval Mg liter^{-1}

Na instelling moet worden gevonden:

0 ppm Mg $\longrightarrow$ 0.00 ($\pm$ 0.01) mval Mg liter^{-1}

0.5 ppm Mg $\longrightarrow$ 0.82 ($\pm$ 0.02) mval Mg liter^{-1}

1.0 ppm Mg $\longrightarrow$ 1.64 ($\pm$ 0.03) mval Mg liter^{-1}

1.5 ppm Mg $\longrightarrow$ 2.47 ($\pm$ 0.03) mval Mg liter^{-1}

2.0 ppm Mg $\longrightarrow$ 3.29 ($\pm$ 0.03) mval Mg liter^{-1}

instelstandaarden bij 50-voudige verdunning: Reeks 0.5-2.0 ppm Mg.

LOW: 0.5 ppm Mg instellen op 2.06 mval Mg liter^{-1}

HIGH: 2.0 ppm Mg instellen op 8.22 mval Mg liter^{-1}

Na instelling moet worden gevonden:

0 ppm Mg $\longrightarrow$ 0.00 ($\pm$ 0.02) mval Mg liter^{-1}

0.5 ppm Mg $\longrightarrow$ 2.06 ($\pm$ 0.03) mval Mg liter^{-1}

1.0 ppm Mg ⟶ 4.11 (± 0.05) mval Mg liter^{-1}
1.5 ppm Mg ⟶ 6.17 (± 0.05) mval Mg liter^{-1}
2.0 ppm Mg ⟶ 8.22 (± 0.06) mval Mg liter^{-1}

4.7 integratietijd: 3 seconden

Berekening:

De resultaten zijn rechtstreeks uitgedrukt in mval Mg per liter.
(Uitsluitend bij 20 en/of 50-voudige verdunning).
De resultaten opgeven in 2 decimalen.
Extra verdunningen moeten in berekening worden gebracht.

bijlage 2

Mg - GEWAS

Mg-koncentratiemetingen in gewas door middel van Varian Techtron 1280 AA-meter.

0 Algemeen

0.04 lampvoeding: 3.0 mA (precies)

0.05 spleetbreedte: 0.2 nm

0.06 golflengte: 285.2 nm

0.07 branderhoogte: 3-3½

1 Vlamontsteking

1.1 brander Varian Techtron 02-100036-00 (blauw)

1.3 gasmengsel: AIR/ACET

1.4 "FUEL": 2.2 "OXIDANT": 4.4 (volledig → -)

2 Optimalisering Meetkondities

2.2 optimalisering: verstuif standaard 0.6 ppm Mg (absorbance ± 0.760) of standaard 0.4 ppm Mg (absorbance ± 0.530)

2.4 extinkties standaardoplossingen nadat 0 ppm Mg op absorbance 0.000 (± 0.003) is gebracht met knop "ZERO"

reeks 0 - 0.6 ppm Mg:	Extinktie	toegestane afwijking
0.1 ppm Mg	0.130	± 0.004
0.2 ppm Mg	0.255	± 0.006
0.4 ppm Mg	0.505	± 0.011
0.6 ppm Mg	0.740	± 0.015
reeks 0.5-2.0 ppm Mg (na rotatie tot volgende resultaten)		
0.5 ppm Mg	0.235	± 0.005
1.0 ppm Mg	0.440	± 0.009
1.5 ppm Mg	0.630	± 0.013
2.0 ppm Mg	0.800	± 0.016

3 Extinktiemetingen

3.0 integratietijd: 3 seconden

4 Koncentratiemetingen

4.0 zie 2.4

4.2 bij beide reeksen in 3 decimalen

4.4 bij reeks 0 -0.6 ppm Mg blanko op nul stellen
bij reeks 0.5-2.0 ppm Mg blanko op nul stellen indien mogelijk (geen waarnemingen < 0.5 ppm Mg)

4.5 instelstandaarden bij 200-voudige verdunning van destruaten inhoudend 3 gram per 100 ml. Reeks 0-0.6 ppm Mg

LOW: 0.2 ppm Mg instellen op 0.133 % Mg
HIGH: 0.6 ppm Mg instellen op 0.400 % Mg
Na instelling moet worden gevonden:

0	ppm Mg ⟶	0.000 (± 0.003) % Mg
0.1	ppm Mg ⟶	0.067 (± 0.003) % Mg
0.2	ppm Mg ⟶	0.133 (± 0.003) % Mg
0.4	ppm Mg ⟶	0.267 (± 0.004) % Mg
0.6	ppm Mg ⟶	0.400 (± 0.005) % Mg

instelstandaarden bij 200-voudige verdunning van destruaten inhoudend 3 gram per 100 ml. Reeks 0.5-2.0 ppm Mg

LOW: 0.5 ppm Mg instellen op 0.333 % Mg
HIGH: 2.0 ppm Mg instellen op 1.333 % Mg
Na instelling moet worden gevonden:

0	ppm Mg ⟶	0.000 (± 0.003) % Mg
0.5	ppm Mg ⟶	0.333 (± 0.004) % Mg
1.0	ppm Mg ⟶	0.667 (± 0.006) % Mg
1.5	ppm Mg ⟶	1.000 (± 0.008) % Mg
2.0	ppm Mg ⟶	1.333 (± 0.015) % Mg

4.7 integratietijd: 3 seconden

Berekening:

De resultaten zijn rechtstreeks uitgedrukt in % Mg in het luchtdroge gewas, mits er uitsluitend destruaten zijn gebruikt, welke 3 gram materiaal per 100 ml. bevatten en vervolgens 200 maal zijn verdund.
Alle andere handelingen, zoals andere hoeveelheden in bewerking genomen en andere verdunningsfaktoren moeten apart in berekening worden gebracht.