

(b)

Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk

A
2
A
40

PROEFSTATION VOOR TUINBOUW ONDER GLAS TE NAALDWIJK

Bepaling van molybdeen in gewas door middel van grafietoven-AAS met
Zeeman achtergrondcorrectie.

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

September 1992

Intern verslag nr 25

224 3602

INHOUDSOPGAVE

Pagina

Samenvatting	1
Inleiding	2
2. Meetcondities 4100 ZL	3
2.1. Standaard meetcondities	3
2.2. Optimalisatie ovenprogramma	3
2.3. IJkcurve en gevoeligheid	4
2.4. Detectiegrens	5
2.5. Memory-effect	5
3. Onderzoek	6
3.1. De destructie	6
3.2. Analyseparameters en voorschrift	6
3.3. Bepaling van molybdeen in gewas	6
4. Conclusie	9
Literatuur	10
Figuren 1 t/m 6	
Bijlagen 1 t/m 3	

SAMENVATTING

Voor de bepaling van molybdeen in gewas werd voorheen gebruik gemaakt van de droge verassing in combinatie met vlam-AAS. De molybdeengehalten in de monsters zijn echter zo laag, dat met deze techniek vaak rond de detectiegrens van het apparaat gemeten werd, hetgeen ongunstig is voor de nauwkeurigheid van de metingen. Tevens kostte de lage inzetverhouding van de destructie (1:10) veel monstermateriaal en was er, door de aanwezigheid van hoge concentraties van andere elementen, een grote hoeveelheid matrixmodifier nodig, in de vorm van aluminium. De aanschaf van een grafietoven-AAS met Zeeman achtergrondcorrectie maakt het mogelijk om een lagere molybdeenconcentratie in de destructaten te bepalen, zodat een destructie met een hogere inzetverhouding mogelijk is. Gekozen is voor de microgolf-destructie die ook gebruikt wordt voor de bepaling van koper en een inzetverhouding heeft van 1:100. Op deze manier is een bepalingsgrens van 5 μmol molybdeen/kg luchtdroog gewas vastgesteld. Deze is gelijk aan de bepalingsgrens van de oorspronkelijke methode, maar de meetwaarden zijn nu van dien aard, dat zij over de gehele ijklijn verspreid zijn.

De oude en de nieuwe methode zijn met elkaar vergeleken door het meten van twee series van tien monsters; volgens de oude methode in tweevoud, en volgens de nieuwe methode in drievoud. Uit het onderzoek is gebleken dat de resultaten van de twee methoden goed overeenkomen. Er is een lineair verband gevonden met een correlatiecoëfficiënt van 0,982. Gemeten zijn molybdeengehalten van 5 - 110 $\mu\text{mol}/\text{kg}$. De bepaling van molybdeen in gewas met de microgolfdestructie in combinatie met grafietoven-AAS is een goede vervanging gebleken voor de oorspronkelijke methode.

1. INLEIDING

De bepaling van molybdeen in gewas werd voorheen uitgevoerd door middel van droge verassing in combinatie met vlam-AAS [1]. Vanwege de kleine hoeveelheden molybdeen in de monsters was echter voor deze bepaling een lage inzetverhouding nodig, waarbij nog veel metingen rond de detectiegrens lagen. Dit is ongunstig voor de nauwkeurigheid van de bepaling. Tevens was er een grote hoeveelheid matrixmodifier (in de vorm van aluminium) nodig omdat er hoge concentraties van andere elementen in de destruatien aanwezig waren.

Door aanschaf van een grafietoven-AAS met Zeeman achtergrondcorrectie is het mogelijk geworden om molybdeen op een lager concentratieniveau te bepalen. Grafietoven-AAS is een Atomaire Absorptie techniek, waarbij elementen in het monster geatomiseerd worden in een grafietoven, die temperaturen tot 2500 °C kan bereiken. Het achtergrondsignaal, dat wordt veroorzaakt door storende elementen in de meetoplossing, wordt gecorrigeerd met behulp van een sterk magneetveld.

In tegenstelling tot vlam-AAS treedt bij de grafietoven-AAS vrijwel geen monsterverlies op. Bij vlam-AAS is de hoeveelheid van het element dat geatomiseerd wordt vaak minder dan 5 % van de opgezogen monsterhoeveelheid, terwijl bij grafietoven-AAS het element in het monster kwantitatief geatomiseerd wordt. Hierdoor kan de concentratie bij grafietoven-AAS aanzienlijk lager zijn dan bij vlam-AAS.

In dit verslag is de destructie beschreven, welke gebruikt is voor het bepalen van molybdeen in gewas met grafietoven-AAS. Deze destructie wordt al gebruikt voor de bepaling van koper in gewas. Tevens zijn de optimale meetcondities van de grafietoven-AAS met Zeeman achtergrondcorrectie (de 4100 ZL) voor de molybdeenbepaling vastgesteld. De zo ontstane methode is getest door twee series van tien monsters in drievoud te destrueren en te meten. Ter vergelijking is met deze monsters ook de oorspronkelijke molybdeenbepaling in duplo verricht.

2. MEETCONDITIES 4100 ZL

2.1. Standaard meetcondities.

Door de fabrikant zijn voor molybdeen de volgende meetcondities en gevoeligheid opgegeven:

Golflengte: 313,3 nm
Spleetbreedte: 0,7 mm, low
Rollover absorptantie: 1,8
Verastemperatuur: 1500 °C
Atomisatietemperatuur: 2400 °C
Matrix modifier: 5 ug palladium en 3 ug magnesiumnitraat
Karakteristieke massa: 12,0 pg/0,0044 A*s
Gevoeligheid: 20,0 ug/l geeft 0,15 A*s
Bij hoge molybdeenconcentraties treedt een memory-effect op.

2.2. Optimalisatie ovenprogramma.

Voor het optimaliseren van het ovenprogramma zijn de standaarden gemeten in de matrix, welke ook de destruatoren zullen hebben: 1 M salpeterzuur en 0,2 M zoutzuur. Als modifier is, conform de standaard meetcondities 5 ul van een mengsel van 1 g palladium/l en 0,6 g magnesiumnitraat/l toegevoegd aan een monstervolume van 20 ul.

De verdampingsstappen (stap 1 en 2) zijn zodanig geoptimaliseerd, dat ruim 10 seconden vóór het eind van stap 2 het monster geheel droog is. Dit is te zien doordat er geen waterdamp meer uit de oven ontsnapt. De verassing (stap 3) en atomisatie (stap 4) zijn geoptimaliseerd aan de hand van het meetsignaal. De optimalisatiecurven zijn weergegeven in de figuren 1 en 2.

In figuur 1 is te zien dat het maximum van de curve bij 1800 °C ligt. Deze temperatuur is echter zo hoog, dat de levensduur van het oventje hierdoor zeer klein wordt. Daarom is gekozen voor de opgegeven standaardwaarde van 1500 °C. Bij deze temperatuur vindt de verassing nog voldoende volledig plaats voor een goed meetsignaal.

De curve van figuur 2 vertoont geen maximum. Dit komt doordat het maximum van deze curve hoger blijkt te liggen dan 2500 °C. Deze temperaturen zijn met dit instrument echter niet mogelijk. Ook hier is gekozen voor de standaardwaarde van 2400 °C.

Na optimalisatie is het ovenprogramma als volgt opgesteld:

Tabel 1: Ovenprogramma voor de bepaling van molybdeen in gewas.
Hierin is de temperatuur uitgedrukt in °C, de ramp- en hold-
tijden in seconden en de stikstofstroom (gas flow) in ml/min.

Step	Temp	Ramp	Hold	Gas flow	Read
1	120	1	30	250	
2	140	5	35	250	
3	1500	10	20	250	
4	2400	0	5	0	*
5	2400	1	2	250	

2.3. IJkcurve en gevoeligheid.

De ijkcurve is weergegeven in figuur 3 en is gemeten bij bovenstaande condities. De molybdeenconcentraties van de standaarden zijn 0 - 25,0 - 50,0 en 100,0 ug/l. De matrix waarin de ijkcurve gemeten is, is 1 M salpeterzuur en 0,2 M zoutzuur.

De gevoeligheid wordt uitgedrukt via de 'karakteristieke massa' m_o [2]. Dit is de hoeveelheid van een element, uitgedrukt in picogram, die een signaal geeft met een piekoppervlak van 0,0044 A*s of een piekhoogte van 0,0044 A. De A staat hierbij voor absorptie-eenheden. De karakteristieke massa wordt berekend via:

$$m_o = V * c * 0,0044 / A_{bg} \quad (1)$$

Hierin is V het geïnjecteerde volume in ul, c de concentratie van het betreffende element in ug/l en A_{bg} het achtergrondgecorrigeerde signaal in A*s of A.

De gevoeligheid van de metingen is sterk afhankelijk van de conditie van de grafietoven en neemt af bij veroudering van de oven.

Door voor elke metingenreeks de karakteristieke massa te berekenen, is deze voor de bepaling van molybdeen in gedroogd gewas vastgesteld op 22 tot 35 pg. Deze waarden zijn aanzienlijk hoger dan de door de fabrikant opgegeven waarde van 12,0 pg. Een reden hiervoor is het verschil in matrix. De standaardwaarde is bepaald in 0,2 % salpeterzuur, een matrix die aanzienlijk gunstiger is dan de bij deze bepaling gebruikte matrix.

2.4. Detectiegrens.

De detectiegrens is vastgesteld door middel van het meten van standaarden met steeds een factor 2 verschil in concentratie. In tabel 2 zijn de gemeten waarden weergegeven:

Tabel 2: Bepaling van de detectiegrens voor de bepaling van molybdeen op de 4100 ZL.

Concentratie: (ug/l)	A*s 1	A*s 2	Gemiddeld A*s
0	0,013	0,012	0,012
1,25	0,012	0,010	0,011
2,50	0,011	0,011	0,011
5,0	0,014	0,014	0,014
10,0	0,022	0,023	0,023
20,0	0,039	0,043	0,041
40,0	0,074	0,080	0,077
80,0	0,143	0,155	0,149

De gemiddelde signalen zijn uitgezet tegen de concentratie van de standaarden. Op deze manier ontstaat een standaardlijn (figuur 4). De detectiegrens is bereikt wanneer het signaal de lijn niet meer volgt. Uit figuur 4 blijkt dat bij 5 ug molybdeen/l de metingen nog op de lijn liggen. Dit komt overeen met een bepalingsgrens van ongeveer 5 umol/kg in luchtdroog gewas. Deze is gelijk aan die van de oorspronkelijke bepaling.

2.5. Memory-effect.

Bij hoge molybdeenconcentraties treedt een memory-effect op. Dit houdt in dat er molybdeen in de grafietoven achterblijft, waardoor de volgende meting beïnvloed wordt. Wanneer dus na een monster met een hoge molybdeenconcentratie direct een monster met een lage concentratie wordt gemeten, is de fout in deze meting zeer groot. Deze kan soms oplopen tot 100 of 200 %. Het is dus nodig om deze monsters - met een schone oven - over te meten. De oven kan 'schoongemaakt' worden door twee of drie maal een blanco te meten.

In figuur 5 is het memory-effect bij het meten van molybdeen weergegeven.

3. ONDERZOEK

3.1. De destructie.

Voorheen werd molybdeen in gedroogd gewas bepaald met vlam-AAS. Gezien het concentratiebereik van deze methode (0,5 - 4 mg/l) en het molybdeen-gehalte in de monsters (5 - 500 $\mu\text{mol/kg}$) was het nodig om voor deze bepaling een destructie toe te passen met een zeer lage inzetverhouding. Met de grafietoven-AAS techniek kan gevoeliger gemeten worden, zodat het mogelijk moet zijn om een destructie toe te passen met een hogere inzetverhouding.

Gekozen is voor de microgolf-destructie welke al toegepast wordt bij de bepaling van diverse hoofd- en sporenelementen, zoals calcium, magnesium, ijzer en zink. De inzetverhouding is een factor 2 verlaagd naar 1:100 om betere meetwaarden te verkrijgen. De destructie staat beschreven in bijlage 1.

3.2. Analyseparameters en voorschrift.

De analyseparameters waarmee de uiteindelijke metingen zijn verricht, zijn weergegeven in bijlage 2; Dit is het besturingsprogramma van de 4100 ZL en omvat de gehele meetmethode, waaronder de calibratiegegevens en het ovenprogramma.

Het voorschrift voor het meten van molybdeen in gewas met de 4100 ZL is beschreven in bijlage 3.

3.3. Bepaling van molybdeen in gewas.

Om de betrouwbaarheid van de nieuwe analysemethode te testen zijn twee series van tien monsters gemeten, met de nieuwe methode in drievoud en met de oorspronkelijke methode in duplo. De eerste serie is afkomstig van het uitwisselingsprogramma 'International plant analytical exchange' (IPE) [3]. De tweede serie bestaat uit mengmonsters, afkomstig van het chemisch lab van het PTG. In beide series zijn een of twee standaardmonsters opgenomen. De monsters zijn beschreven in tabel 3.

Tabel 3: Overzicht van de geanalyseerde monsters.

Eerste serie:

nr	IPE-nr	Gewas
1	962	Tarwe (blad)
2	964	Spinazie
3	966	Lucerne
4	761	Pijnboom (naalden)
5	723	Mais (plant)
6	899	Kool (blad)
7	968	Mais (stengel)
8	903	Tuinboon
9	883	Anjer (blad)
8602	861	Komkommer (blad) Standaardmonster PTG

Tweede serie:

nr	PTG-nr	Gewas
1	2	Aubergine (blad)
2	3	Aubergine (vrucht)
3	5	Chrysant
4	6	Gerbera (blad)
5	10	Paprika (vrucht)
6	11	Paprika (blad)
7	14	Radijs (loof)
8	17	Sla; volle grond
8502	830 (IPE)	Tomaat (blad) Standaardmonster PTG
8602	861 (IPE)	Komkommer (blad) Standaardmonster PTG

De resultaten van de in dit verslag beschreven methode zijn vergeleken met resultaten van de oorspronkelijke methode [1]. Tevens zijn deze waarden vergeleken met de referentiewaarden [3].

In onderstaande tabel is G_v het molybdeengehalte, bepaald met de oorspronkelijke methode, G_o het molybdeengehalte, bepaald met de nieuwe methode en G_{ref} de referentie. Alle gehalten zijn opgegeven in $\mu\text{mol/kg}$.

Tabel 4: Vergelijking van de molybdeengehalten van de verschillende methoden en de referentie.

nr	G _{ref}	G _{v,1}	G _{v,2}	G _{o,1}	G _{o,2}	G _{o,3}
1	6	<3	<3	9	8	7
2	6	7	7	7	6	7
3	4	5	5	6	5	5
4	0,4	<3	<3	<3	<3	<3
5	8	5	8	6	4	4
6	21	25	28	20	21	19
7	3	<3	<3	<3	<3	<3
8	66	76	76	51	71	52
9	24	20	19	22	23	19
8602	89	110	112	103	109	104
1		71	82	72	76	72
2		14	14	8	12	12
3		19	24	29	28	26
4		15	17	19	24	22
5		5	4	8	8	8
6		31	36	38	39	37
7		71	64	82	66	68
8		<3	<3	<3	3	3
8502	30	41	48	60	43	45
8602	89	99	116	106	114	110

In beide series zijn zowel bij de oude als bij de nieuwe methode af en toe grote afwijkingen in de duplo's/triplo's te bespeuren. De bepaling van molybdeen brengt in het algemeen wat problemen met zich mee, doordat het moeilijk uit de matrix vrij te maken is en er een hoge temperatuur nodig is voor atomisatie. Het is mogelijk dat dit bij enkele monsters een grote spreiding veroorzaakt. De referentiewaarden, welke mediaanwaarden zijn van door verschillende laboratoria uitgevoerde bepalingen, komen soms ook voort uit waarnemingen met een zeer grote onderlinge spreiding.

Rekening houdend hiermee kan gesteld worden dat de resultaten van beide methoden goed overeenkomen met de referentiewaarden.

In figuur 6 is het verband weergegeven tussen de G_v en G_o: Uitgezet zijn van beide series G_{o,1} tegen G_{v,1} en G_{o,2} tegen G_{v,2}. Het zo ontstane lineaire verband volgt de vergelijking $Y = 0,952^v * X + 2,28$ en heeft een correlatiecoëfficiënt van 0,982.

Uit bovenstaande gegevens kan opgemaakt worden dat de grafietoven-AAS een goede vervanging is van de vlam-AAS voor de bepaling van molybdeen in gewas.

4. CONCLUSIE

De ontwikkeling van de nieuwe bepaling van molybdeen in gewas, zoals deze beschreven is in hoofdstuk 2, is een goede vervanging van de oude methode. Bij vergelijking van de twee methoden aan de hand van twee series van tien monsters (volgens de oude methode in duplo, en volgens de nieuwe methode in drievoud gemeten), is een lineair verband gevonden met een correlatiecoëfficiënt van 0,982.

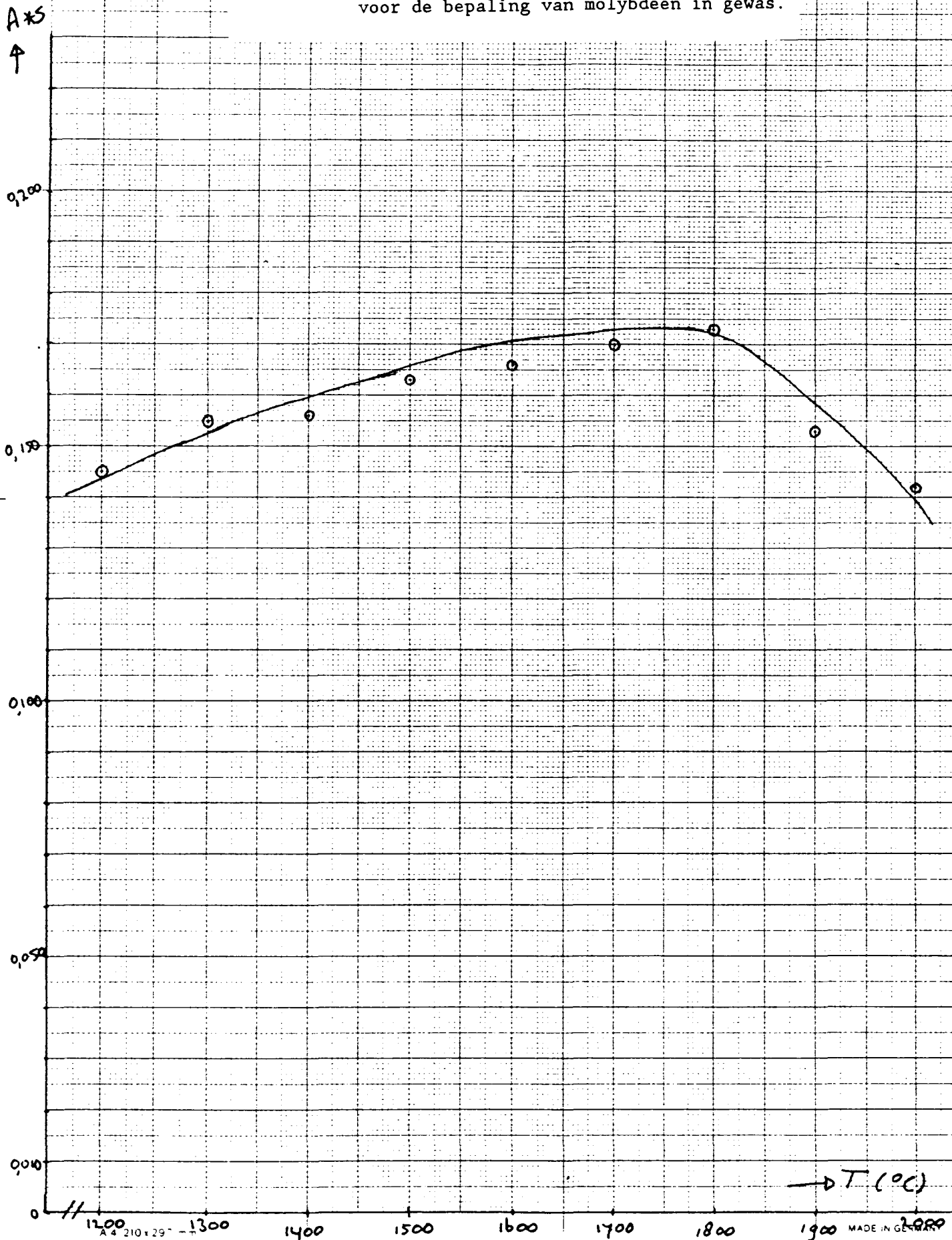
Bezwaar van de oude methode was dat een lage inzetverhouding (1:10) noodzakelijk was om de molybdeengehalten met vlam-AAS te bepalen. Zelfs bij deze lage inzetverhouding lagen de metingen vaak rond de detectiegrens, wat ongunstig is voor de nauwkeurigheid. De bepalingsgrens van de nieuwe methode heeft weliswaar de zelfde waarde als die van de oude methode (5 $\mu\text{mol/kg}$), maar de gevoeligheid van de grafietoven-AAS is groter, zodat een destructie met een hogere inzetverhouding (1:100) toegepast kan worden en de metingen beter verspreid zijn over de gehele ijklijn.

Een ander voordeel van de nieuwe methode is dat er tijdwinst is bewerkstelligd bij de uitvoering van de bepaling. De destructie kan gecombineerd worden met de destructie voor de bepaling van koper in gewas. De bepaling van molybdeen in gewas met grafietoven-AAS neemt wel meer tijd in beslag dan deze bepaling met vlam-AAS, maar aangezien de metingen geheel automatisch worden verricht, blijft de effectieve tijd gelijk.

LITERATUUR

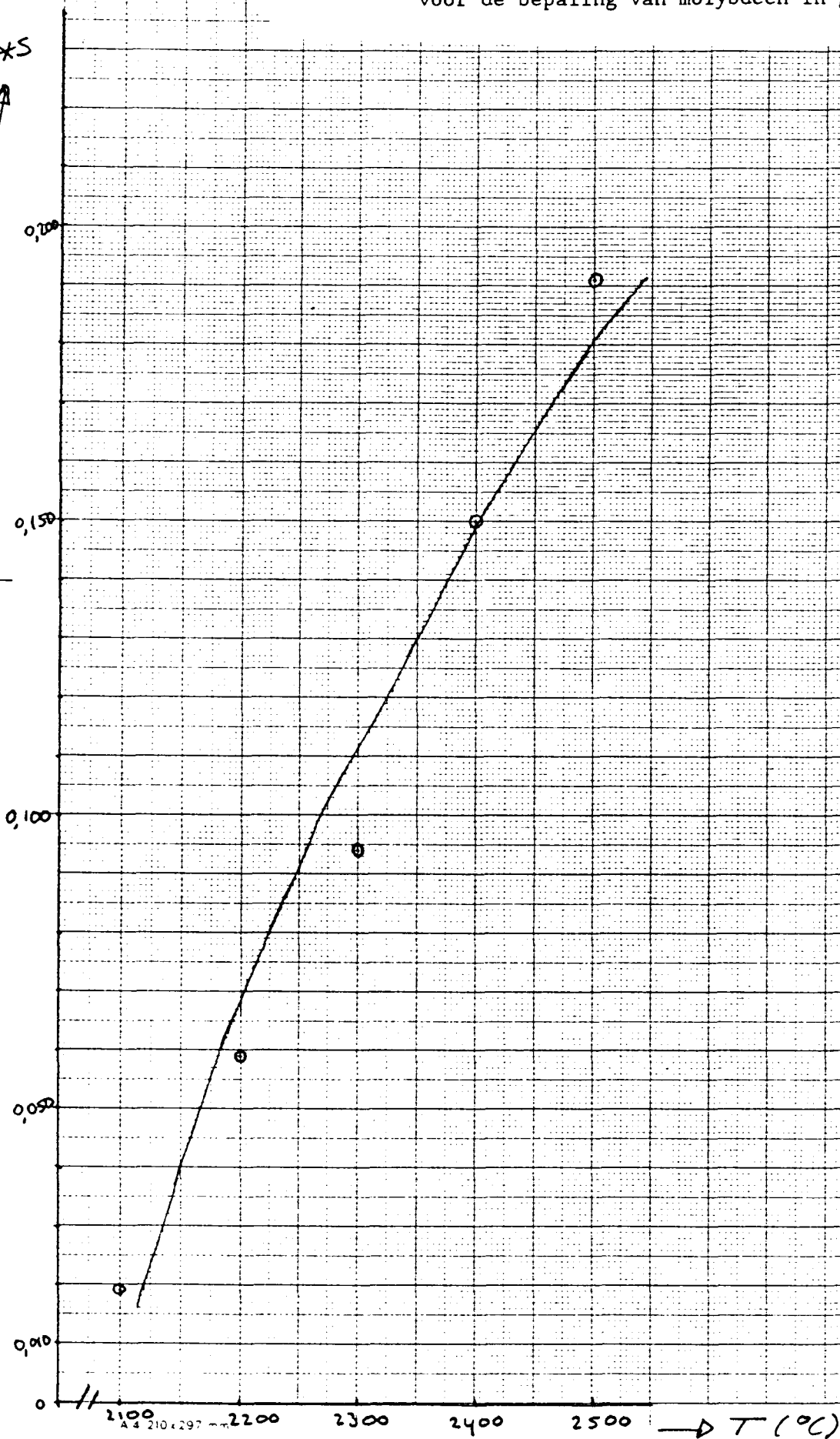
- [1]: Woestijne, W.R. van de:
Voorschriftenbundel analysemethoden gedroogd gewas
PTG 1990
- [2]: Atomic absorption laboratory benchtop user's guide
Perkin Elmer, january 1992
- [3]: Houba, V.J.G., J. Uittenboogaard en A.M. de Lange-Harmse:
Chemical composition of various plant species (1980-1990)
Report of IPE-program
Department of soil science and plant nutrition, Wageningen,
The Netherlands, 1991.

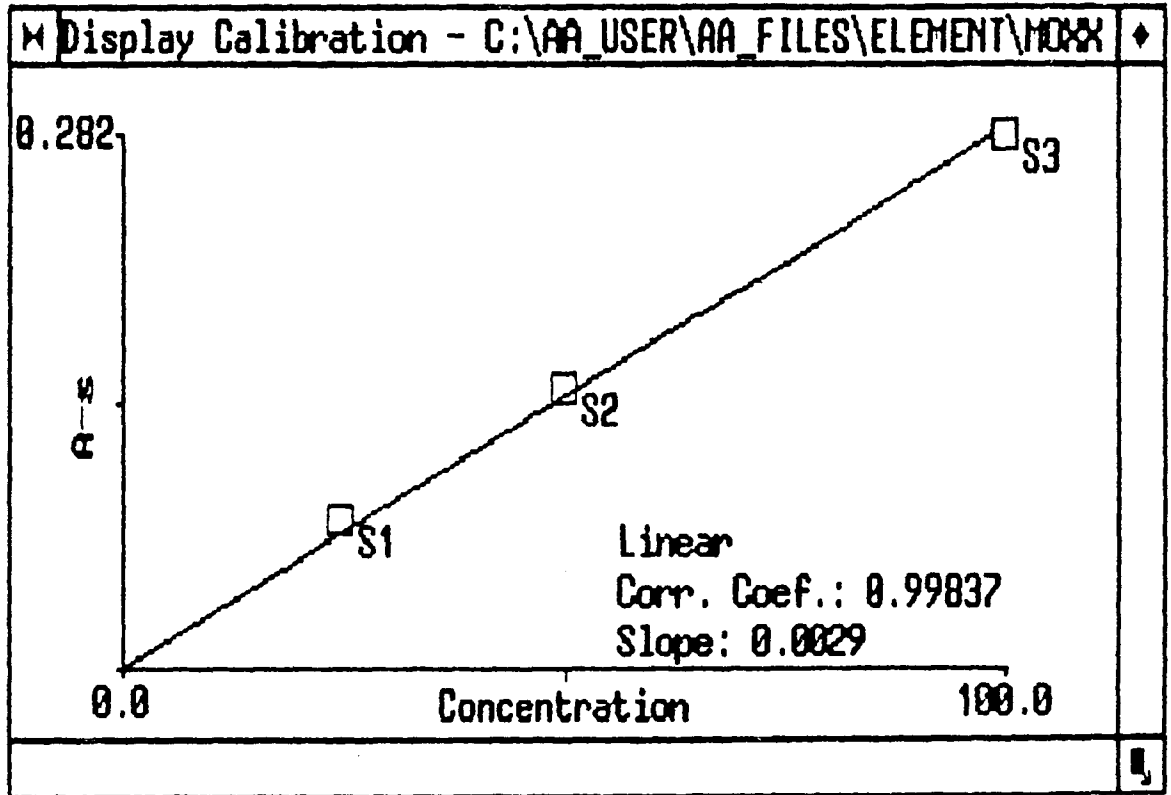
Figuur 1: Optimalisatiecurve verassingstemperatuur voor de bepaling van molybdeen in gewas.



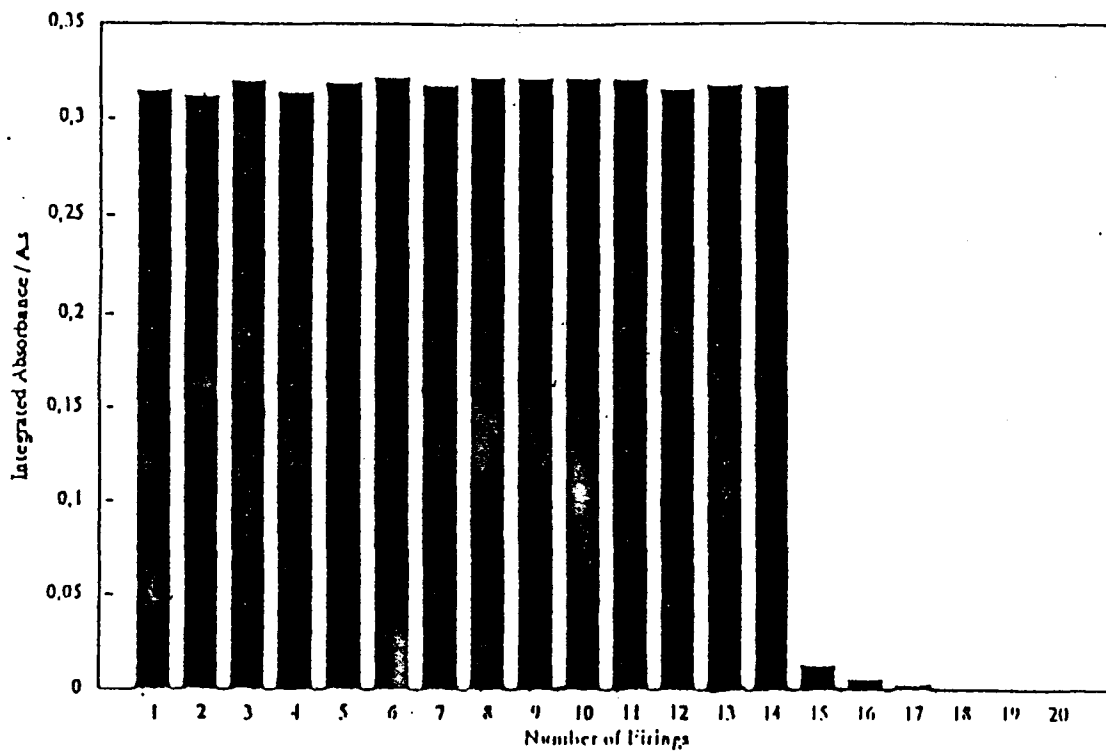
Figuur 2: Optimalisatiecurve atomisatietemperatuur voor de bepaling van molybdeen in gewas.

A*S
↑



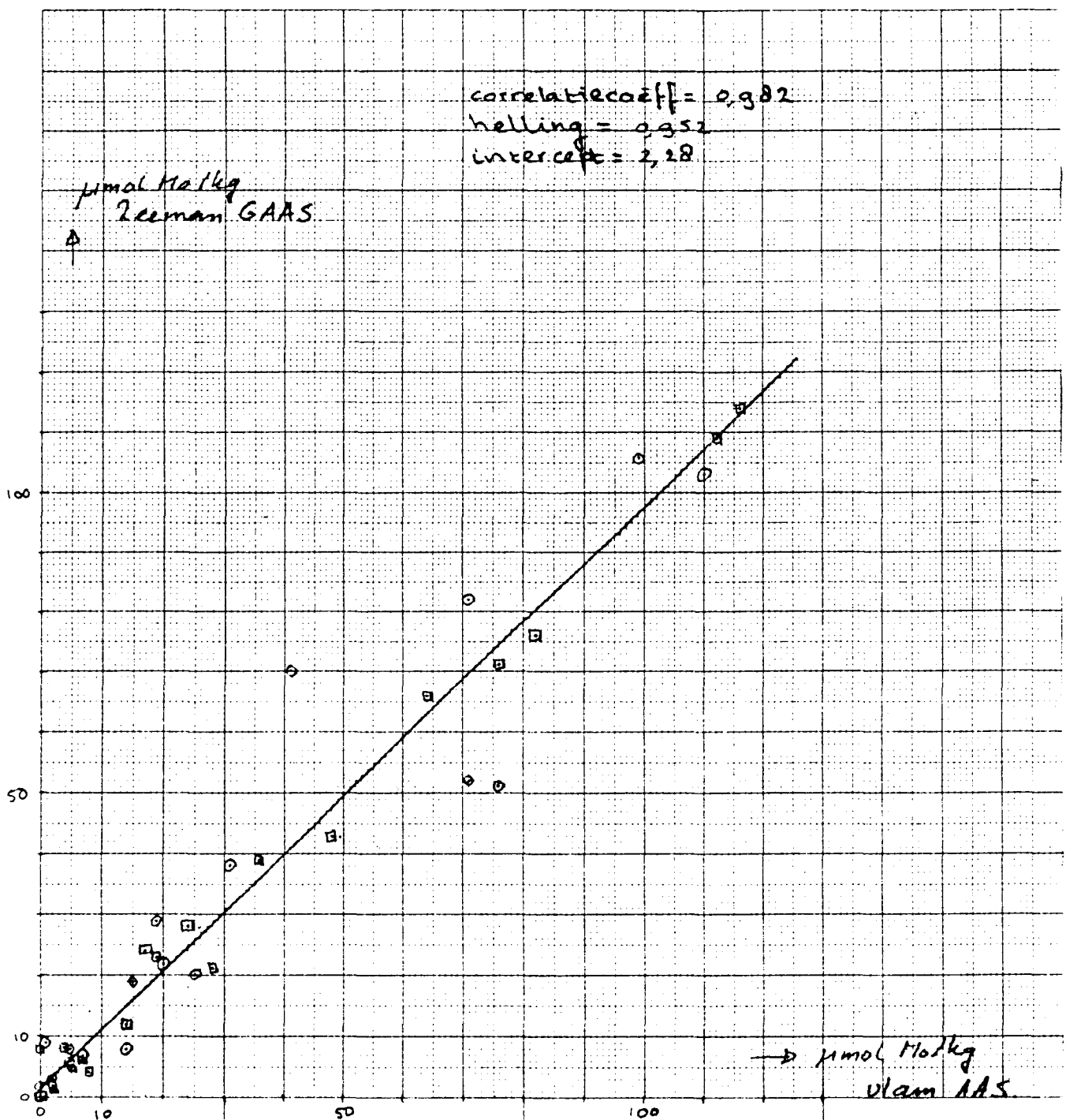


Figuur 3: IJkcurve van molybdeen gemeten onder de condities welke vermeld zijn onder 2.2.



Firings 1-14: 0.8 ng Mo on the platform 2500°C Atomization
Firings 15-18: 0.2 % V/V HNO₃

Figuur 5: Memory-effect bij het meten van molybdeen met grafietoven-AAS.



Figuur 6: Vergelijking nieuwe en oude methode voor de bepaling van molybdeen in gewas.

Van beide series is $G_{o,1}$ uitgezet tegen $G_{v,1}$ (\odot) en $G_{o,2}$ tegen $G_{v,2}$ (\square). Deze waarden zijn afkomstig uit tabel 4.

Bijlage 2: Analyse-file voor de bepaling van molybdeen in gewas.

Element File: MOXX02.GEL

Element: Mo

Analyst: VA

Print Data: Main+Suppl.

Peak Storage: 1 Repl./Sample

Print: Calib. Curve+Elem. Params.+Peak Plots(1 Repl./Sample)

Remarks:

Molybdeenbepaling in microwavedestruaat

Matrix: 1 M HNO3 en 0,2 M HCl

Inzetverhouding 1:100

INSTRUMENT: 4100 ZL

Technique: HGA

Wavelength: 313.3 Peak

Slit: 0.7 Low

Signal Type: Zeeman AA

Signal Measurement: Peak Area

Read Time: 5.0

Read Delay: 0.0

BOC Time: 2

Sample Replicates: 2

Standard Replicates: 2

Spike Replicates: Same as Sample

CALIBRATION:

Solutions	ID	Conc	Location	Volume	Diluent Volume	Modifie #1	Modifie #2
Calib. Blank	blnc		1	20		5	
Standard 1	std 25 ppb	25.0	2	20		5	
Standard 2	std 50 ppb	50.0	3	20		5	
Standard 3	std 100 ppb	100.0	4	20		5	
Reslope Std.	resl 25 ppb	25.0	2	20		5	
Samples				20		5	

Diluent Location: 1

Modifier #1 Location: 21

Modifier #2 Location:

Calibration Units: ug/L

Sample Units: ug/L

Calibration Type: Linear

Furnace Time/Temperature Program:

Step	Temp	Ramp	Hold	Gas Flow	Read	Gas Type
1	120	1	30	250		Norm
2	140	5	35	250		Norm
3	1500	10	20	250		Norm
4	2400	0	5	0	*	Norm
5	2400	1	2	250		Norm

Injection Temp: 40

Pipette Speed: 60%

Extraction System: On

SEQUENCE:

Step	Action and Parameters
1	Pipet sample/std
2	Pipet modifier 1
3	Run HGA steps 1 to End

CHECKS:

Recalibration Type: Reslope

Locations: Every 7

Conc. Above Calibration Action: Dilute & Reanalyze After 1 Rep

Alternate Sample Volumes (uL): 10,5

Run Alternate Volume Blanks: No

QC:

Matrix Check Calculations:

% Difference for Dupls: No

Locations:

% Recovery for Spike: No

Locations:

Conc:

Tussenstandaardoplossing molybdeen: 2,5 mg/l.

- Pipetteer met behulp van de dosimat 6,250 ml mengstandaardoplossing in een maatkolfje van 100 ml en vul aan met water.
Deze oplossing steeds vers maken.

Standaardreeks: 0,0 - 25,0 - 50,0 - 100,0 ug/l molybdeen

- Bereid deze reeks als volgt:
0,000 ml tussenstandaardoplossing doseren in maatkolf 100 ml
1,000 ml idem
2,000 ml idem
4,000 ml idem
voeg aan elk van de standaarden 7 ml salpeterzuur 65 %
geconcentreerd pa. en 1,6 ml zoutzuur 37 % geconcentreerd pa. toe en
vul aan tot 100,0 ml met water.

Magnesium modifier.

- Standaardoplossing van 10,0 g Mg/l.

Palladium modifier.

- Standaardoplossing van 10,0 g Pd/l.

Matrix modifier.

- Doseer 5,0 ml palladium modifier en 0,5 ml magnesium modifier in een maatkolf van 50 ml en vul aan met water.

3.11.5. Apparatuur.

Dosimat Metrohm E 535

- voor doseren mengstandaardoplossing (tot op 0,001 ml nauwkeurig).

Atomaire Absorptie spectrometer met Zeeman achtergrondcorrectie:
Perkin Elmer 4100ZL.

- bij een golflengte van 313,3 nm de absorptie meten met een
transversaal verhitte grafietoven als excitatiebron.

Digital Dec pc 316 SX.

Epson SQ 850 printer.

3.11.6. Werkwijze.

3.11.6. a. voorbehandeling monsters.

- Ontsluit de gewasmonsters volgens de microgolf-destructie,
voorschrift 2.14.
- Gebruik de destruatens onverdund.
- Indien de molybdeenconcentratie in de destruatens hoger is dan de
hoogste standaard, worden deze automatisch voldoende verdund.

geschreven door : V.M.J. Arkesteijn

onderwerp : MoXX02GAAS

versie : 1

datum : 10-09-1992

voor akkoord :

pagina : 2 van 4
