

cb

Bibliotheek
Proefstation
Naaldwijk

A
2
W
80

BIBLIOTHEEK
PROEFSTATION VOOR TUINBOUW
ONDER GLAS TE NAALDWIJK

PROEFSTATION VOOR TUINBOUW ONDER GLAS TE NAALDWIJK

Ontwikkeling microgolf-destructie van gewas

W.R. van de Woestijne
C.P. Binda
C.W. van Elderen

juni 1991

Intern verslag nr 20

224 3253

INHOUDSOPGAVE

Pagina

Samenvatting.	1
1. Inleiding.	2
1.1. Destructie algemeen.	2
1.2. Literatuuronderzoek microgolf-destructie.	2
2. Theorie.	4
2.1. Microgolven algemeen.	4
2.2. Mechanismen van microgolfabsorptie door vloeistoffen.	4
2.2.a. Dipoolrotatie.	4
2.2.b. Ionaire geleidbaarheid.	4
2.2.c. Gecombineerde effecten.	5
3. Onderzoek en resultaten.	6
3.1. Ontwikkeling microgolfdestructie	6
3.1.a. Ontwikkeling microgolf vermogen/tijd programma	6
3.1.b. Onderzoek destructiezuurmengsel.	7
3.2. Vergelijk microgolfdestructie versus Schaumlöffeldestructie.	8
4. Conclusies en aanbevelingen.	10
Literatuur.	11
Bijlage 1.	
Bijlage 2.	
Bijlage 3.	
Bijlage 4.	
Bijlage 5.	
Bijlage 6.	

SAMENVATTING.

Microgolfdestructie is een van de nieuwste ontwikkelingen op het gebied van de monstervoorbewerking. Het grote voordeel van deze methode ten opzichte van conventionele methodes is de veel kortere destructietijd. Dit verslag beschrijft de ontwikkeling van een microgolfdestructie-methode voor gewas, die de huidige in gebruik zijnde conventionele Schaumlöffeldestructie moet vervangen.

Er bestaan veel applicaties voor microgolfdestructie van gewas. Door uit te gaan van de eisen ; eenvoudig toepasbaar en zonder gebruik van perchloorzuur of zwavelzuur, is de keuze gevallen op een methode met salpeterzuur en zoutzuur. Na verschillende onderzoeken is de methode aangepast en is er een voorschrift voor opgesteld. De destructie wordt uitgevoerd met salpeterzuur, zoutzuur en waterstofperoxide. De totale procedure voor de destructie van 12 monsters duurt ongeveer 2,5 uur van inwegen tot overbrengen van de destruat in bruine pvc-potjes. Deze aangepaste methode is vergeleken met de huidig in gebruik zijnde conventionele Schaumlöffeldestructie. Voor de elementen Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P en Zn zijn goede correlaties gevonden tussen de twee methodes, waarbij de elementen Ca, K, Mg en Na nauwkeuriger te bepalen zijn met de microgolfdestructie.

Totaal-zwavel kan ook in het destruaat bepaald worden, maar bij voorkeur dient voor deze bepaling een aparte destructie met salpeterzuur en waterstofperoxide uitgevoerd te worden.

1. INLEIDING.

1.1. Destructie algemeen.

Om verschillende elementen in gewasmonsters te bepalen met behulp van Atomaire Absorptie-, Atomaire Emissie- en UV/VIS-Spectrofotometrie, is het noodzakelijk om de gedroogde en gemalen gewasmonsters te destrueren. Tot nu toe wordt hiervoor een natte destructiemethode (methode volgens Schaumlöffel) met salpeterzuur, perchloorzuur en zwavelzuur in open destructiebuizen toegepast. Aan deze natte open destructiemethode kleven een aantal bezwaren, zoals ; de methode is tijdrovend, met de open destructiebuizen is contaminatie van buitenaf mogelijk, de destructie vereist speciale zuurkasten in verband met de aanwezigheid van perchloorzuur in het destructiezuurmengsel en calciumgehaltenes boven de 1000 mmol/kg zijn niet te bepalen, omdat bij die gehaltenes er een slecht oplosbaar calciumsulfaat neerslag wordt gevormd.

Een van de nieuwste ontwikkelingen op het gebied van de monster-voorbewerking is de destructie van monsters met behulp van microgolven (1,2,3,4,5). Hierbij wordt het monster/zuur-mengsel in afgesloten destructievaatjes verhit door microgolfstraling. Deze methode van destrueren is sneller dan conventionele methodes. Destructietijden van 4 uur bij conventionele technieken kunnen teruggebracht worden tot 30-45 minuten met microgolfdestructie. Dit komt ten eerste omdat de warmte-overdracht effectiever is ; de microgolven verhitten het monster/zuur-mengsel direct, dit in tegenstelling tot de conventionele methodes waarbij dit indirect gebeurt via straling en geleiding. En ten tweede omdat de destructie bij een hogere temperatuur en druk plaatsvindt ; de destructie wordt uitgevoerd in afgesloten vaatjes, door verhitting wordt druk opgebouwd in de vaatjes, met als gevolg een kookpuntsverhoging van het zuur-mengsel ten opzichte van een destructie onder atmosferische druk met hetzelfde zuur-mengsel.

1.2. Literatuuronderzoek microgolfdestructie.

Er zijn veel applicaties bekend voor de destructie van monsters met behulp van microgolven (1,2,3,4). Bij deze applicaties worden veel verschillende zuurmengsels en microgolfdestructieprogramma's gebruikt. Om hieruit een keuze te maken is er uitgegaan van de standpunten dat de destructie eenvoudig en zonder veel handelingen uitgevoerd kan worden en dat het destructiezuurmengsel geen zwavelzuur of perchloorzuur mag bevatten.

Uitgaande van deze standpunten en mede door de positieve ervaringen die het Delta Instituut voor Hydrobiologisch Onderzoek (DIHO) te Yerseke met deze methode opgedaan heeft, is de keuze gevallen op een methode (4) met een destructiezuurmengsel van salpeterzuur en zoutzuur en een destructieprogramma waarbij tijdens de destructie geen extra handelingen verricht moeten worden (bijvoorbeeld tussentijdse ontluchting van de destructievaatjes).

Deze methode is het beginpunt geweest voor de ontwikkeling van een eigen destructiemethode die na optimalisatie vergeleken is met de huidige in gebruik zijnde conventionele destructiemethode volgens Schaumlöffel (6). Het ontwikkelen, optimaliseren en vergelijken van de microgolfdestructie is uitgevoerd aan de hand van de resultaten van een negental element-

bepalingen in de destruat. In dit verslag zijn de werkwijze en resultaten van de ontwikkeling en optimalisatie van de microgolf-destructiemethode en de vergelijking van deze methode met de huidig in gebruik zijnde conventionele Schaumlöffelmethode opgenomen.

De voor- en nadelen van de conventionele destructiemethode volgens Schaumlöffel en van de nieuw ontwikkelde microgolf destructiemethode zijn in onderstaande tabel samengevat.

Tabel 1. Voor- en nadelen van de Schaumlöffeldestructie en de microgolfdestructie.

Deconstructiemethode	Voordelen	Nadelen
Schaumlöffeldestructie met salpeterzuur, perchloorzuur en zwavelzuur.	lage restzuur-concentratie (0,04 M zwavelzuur) niet erg arbeidsintensief. aluminium kan in het destruaat bepaald worden.	duurt lang (ca. 4 uur) calcium boven de 1000 mmol/kg niet te bepalen. vereist speciale zuurkast vanwege de aanwezigheid van perchloorzuur in het destructiezuurmengsel. totaal-zwavel gehalte kan niet in het destruaat bepaald worden. open destructie, kans op contaminatie van buitenaf aanwezig.
Microgolfdestructie met salperzuur en zoutzuur.	snel. totaal-zwavel gehalte kan in het destruaat bepaald worden. geen beperkingen bij calciumbepaling. vereist geen speciale voorzieningen op het laboratorium. minder agressief destructiezuurmengsel. door gesloten vaatjes geen kans op contaminatie van buiten.	hoge restzuur-concentratie. redelijk arbeidsintensief. aluminium kan niet in het destruaat bepaald worden. hogere detectiegrenzen door kleinere inweeg.

2. THEORIE.

2.1. Microgolven algemeen.

Microgolven zijn een vorm van electromagnetische energie (3). Deze vorm van energie heeft wisselende elektrische en magnetische velden (of golven).

Microgolf-frequenties variëren van 300 tot 300.000 megahertz (MHz). De microgolf-frequentie die gebruikt is in het microgolf destructie systeem is 2450 MHz met een golflengte van 12,2 cm. Microgolf energie ligt lager dan de zichtbaar licht en infrarood regio's van het electromagnetisch spectrum en hoger dan de radiogolven.

Als een materiaal microgolf energie absorbeert zal de temperatuur van het materiaal toenemen. De mate van verwarming hangt af van de zogenaamde diëlectrische verlies factor van het te verwarmen materiaal. De diëlectrische verlies factor geeft aan hoe goed een materiaal bij een bepaalde temperatuur microgolf energie van een bepaalde frequentie kan absorberen. De term verlies verwijst naar de hoeveelheid microgolf energie die verloren gaat doordat het materiaal dit omzet in warmte. Wanneer microgolf energie een materiaal binnendringt, is de hoeveelheid geabsorbeerde energie afhankelijk van de diëlectrische verlies factor van het materiaal.

De diepte waarmee microgolf energie een materiaal kan binnendringen is oneindig voor transparante materialen (zoals vacuüm), nul voor reflecterende materialen (zoals metalen) en eindig voor absorberende materialen (zoals water). Hoe groter de verlies factor van een materiaal is, hoe minder diep de microgolf energie dit materiaal kan binnendringen, omdat microgolven verzwakt worden door absorptie. Deze absorptie is groter naarmate de verlies factor groter is.

2.2. Mechanismen van microgolf absorptie door vloeistoffen.

2.2.a. Dipool rotatie.

Permanente elektrische dipolen van absorberende molekulen (zoals water of zuren) gaan roteren onder invloed van microgolven. Deze dipool rotatie laat het hele molekuul roteren totdat het in botsing komt met andere molekulen. Deze botsingen verhogen de kinetische energie en daardoor de temperatuur van de vloeistof. Het microgolf elektrisch veld verandert (oscilleert) enkele miljarden keren per seconde van teken, met als gevolg vele botsingen per seconde en een snelle opwarming van de vloeistof.

Dipool rotatie is sterk afhankelijk van de viscositeit van de vloeistof. Als een vloeistof verwarmd wordt, neemt de viscositeit gewoonlijk af en beïnvloedt hierdoor de mate van microgolf absorptie.

2.2.b. Ionaire geleidbaarheid.

Vloeistoffen zoals minerale zuren bevatten opgeloste ionen die stroom kunnen geleiden. Opgeloste ionen zullen zich verplaatsen onder invloed van een microgolf veld. De verplaatsing van opgeloste ionen veroorzaakt ook botsingen met naburige molekulen en verhoogt eveneens de kinetische

ook botsingen met naburige molekulen en verhoogt eveneens de kinetische energie en daardoor ook de temperatuur van de vloeistof. Doordat het microgolf electricch veld enkele miljarden keren per seconde van teken wisselt, worden de ionen zo gedwongen hun bewegingsrichting vele malen per seconde te wijzigen.

2.2.c. Gecombineerde effecten.

Vloeistoffen kunnen door beide voorgenoemde mechanismen tegelijkertijd verwarmd worden. Het percentage waarin beide mechanismen deelnemen aan de verwarming van de vloeistof is afhankelijk van de concentratie van de ionen en hun geleidbaarheid. Als de ionconcentratie laag is, dan zal het monster hoofdzakelijk verwarmd worden door het dipool-effect.

Door de lange golflengte van de microgolf energie, kan deze een zekere afstand in de vloeistof binnendringen (mede afhankelijk van de verliesfactor), waardoor de verwarming van de vloeistof van binnenuit gebeurt in plaats van alleen aan de buitenkant.

3. ONDERZOEK EN RESULTATEN.

3.1. Ontwikkeling microgolfdestructie

3.1.a. Ontwikkeling microgolf vermogen/tijd-programma.

Als uitgangspunt van het onderzoek is de microgolfdestructiemethode voor gewas van het DIHO gebruikt (4), met die wijziging, dat de monsterinweeg verdubbeld is van 0,5 tot 1,0 g, waardoor na verdunning met eenzelfde inzetverhouding gewerkt wordt als bij de huidige conventionele methode. Uitgaande van het door het DIHO beschreven microgolf vermogen/tijd programma zijn er in eerste instantie drie vermogen/tijd-programma's getest, deze staan in tabel 2.

Tabel 2. Vermogen/tijd-programma's. Alle destructies zijn uitgevoerd met 8 ml salpeterzuur 65 %, 2 ml zoutzuur 37 % en 2,5 ml water als destructiezuurmengsel.

Programma	1		2		3	
stap	vermogen	tijd	vermogen	tijd	vermogen	tijd
1	50 %	15 min	50 %	15 min	50 %	15 min
2	0 %	5 min	0 %	5 min	0 %	5 min
3	85 %	20 min	75 %	20 min	75 %	15 min

Hierbij is onderzocht of de druk in de destructievaatjes niet te hoog wordt : Bij een druk hoger dan 120 psi gaat het veiligheidsventiel open en wordt er een hoeveelheid gas (CO₂ en nitreuze dampen) afgeblazen, met kans op verlies van monster. In de destruataten zijn 9 elementbepalingen uitgevoerd. Als testmonsters zijn de S-monsters S-8502 (tomatenblad) en S-8602 (komkommerblad) gebruikt, deze zijn per programma steeds in vijfvoud ingezet tesamen met twee blanco's.

Na de drie programma's getest te hebben blijkt bij alledrie de programma's een te hoge druk te ontstaan, waardoor er gas wordt afgeblazen. De gemeten gehalten aan elementen (bijlage 1) komen echter wel goed overeen met de waardes die gevonden worden met de conventionele destructie methode (bijlage 1).

In een poging de druk tijdens de destructie in de vaatjes onder de 120 psi te houden is er gekozen voor een meer geleidelijke opwarming en zijn aan de hand hiervan verschillende programma's uitgeprobeerd, deze staan vermeld in tabel 3. De druk blijft nog steeds te hoog, er worden nog steeds dampen afgeblazen, de hoeveelheid damp is wel verminderd. De gemeten gehalten aan elementen in de destruataten blijven goed overeen komen met de waardes van de conventionele destructie (bijlage 1).

Tabel 3. Vermogen/tijd programma's voor geleidelijke opwarming. Alle destructies zijn uitgevoerd met 8 ml salpeterzuur 65 %, 2 ml zoutzuur 37 % en 2,5 ml water als destructiezuurmengsel.

Programma	4		5		6		7		8	
stap	verm. %	tijd min.	verm. %	tijd min.	verm. %	tijd min.	verm. %	tijd min.	verm. %	tijd min.
1	50	5	50	5	30	5	30	5	30	5
2	0	2	0	5	0	5	0	5	0	5
3	50	5	50	8	40	10	40	10	40	10
4	0	5	0	5	0	5	0	5	0	5
5	75	10	75	3	60	5	75	5	75	5
6	0	3	0	5	0	5	0	5	0	5
7	75	10	85	5	75	10	60	15	60	10

Uit de vermindering van de hoeveelheid afgeblazen damp blijkt dat het misschien mogelijk is om de druk onder de 120 psi te houden, maar dat daarvoor de tijdsduur van de destructie zoveel verlengd moet worden, dat het grote voordeel van de microgolfdestructie, de korte tijdsduur, weer verloren gaat. Dit is niet wenselijk. Er is daarom gekozen voor halvering van de monsterinweeg, waardoor er tijdens de destructie minder gas vrij komt en de druk dus lager blijft. De halvering levert het gewenste resultaat op, bij deze monsterinweeg wordt geen damp meer afgeblazen en de gemiddelde gehalten stemmen nog steeds overeen met die van de conventionele methode (bijlage 1).

3.1.b. Onderzoek destructiezuurmengsel.

De destruatens verkregen bij het onderzoek van paragraaf 3.1.a. zijn vanwege de hoge viscositeit van de destruatens moeilijk te pipetteren. Bij halvering van de monsterhoeveelheid is dit effect enigszins verbeterd, maar het pipetteren is nog niet optimaal. Om die reden is er onderzoek verricht naar verschillende zuurmengsels. Hierbij is gekeken naar de viscositeit van de destruatens en de volledigheid van de destructie, zowel visueel aan de nog zichtbaar aanwezige deeltjes als kwantitatief aan de hand van de elementanalyses. De verschillende gebruikte zuurmengsels staan vermeld in tabel 4.

Tabel 4. Gebruikte zuurmengsels. Het vermogen/tijd programma nr 6 uit tabel 3 is gebruikt voor de zuurmengsels 1 tot en met 5, zuurmengsel 6 is gedestueerd volgens vermogen/tijd-programma zoals vermeld in bijlage 2.

		1	2	3	4	5	6
salpeterzuur	65 %	8,0 ml	8,0 ml	4,0 ml	4,0 ml	9,0 ml	10,0 ml
zoutzuur	37 %	2,0 ml	2,0 ml	1,0 ml	1,0 ml	1,0 ml	-, -
waterstofperoxide	30 %	-, -	2,5 ml	-, -	2,5 ml	-, -	2,5 ml
water		2,5 ml	-, -	5,0 ml	2,5 ml	2,5 ml	-, -

Uit de resultaten van het onderzoek (bijlage 3) blijkt dat bij gebruik van het vermogen/tijdprogramma nr 6 de zuurmengsels 1 tot en met 5 allemaal goed voldoen, wat betreft de gehalten van de gemeten elementen, maar de destructie is vooral bij de zuurmengsels 3 en 4 niet volledig, hier is de hoeveelheid niet gedestruerd monster vrij groot. Wel zijn de destruatens van deze twee zuurmengsels veel gemakkelijker te pipetteren dan de destruatens van de andere zuurmengsels. Zuurmengsel 6 geeft een volledige destructie van de monsters, maar voldoet niet wat betreft de gemeten gehalten aan ijzer, de gemeten gehalten aan totaal-zwavel zijn echter significant hoger dan bij de andere vijf destructiezuurmengsels.

Er is gekozen om verder te gaan met destructiezuurmengsel 4, omdat destruatens van dit zuurmengsel goed te pipetteren zijn, goede resultaten geven ten aanzien van de gemeten elementen en door de voordestructie met waterstofperoxide de mogelijkheid biedt om het vermogen/tijd programma te veranderen om zodoende een volledige destructie te bewerkstelligen. Het definitieve vermogen/tijd programma staat in tabel 5.

Tabel 5. Definitief vermogen/tijd programma.

stap	vermogen	tijd
1	30 %	5 min.
2	0 %	3 min.
3	45 %	10 min.
4	0 %	3 min.
5	75 %	6 min.
6	0 %	3 min.
7	65 %	15 min.

3.2. Vergelijk microgolfdestructie versus Schaumlöffeldestructie.

Voor de vergelijking van de microgolfdestructie met de conventionele Schaumlöffeldestructie is een selectie van 22 gewasmonsters gemaakt (bijlage 6). Deze selectie is een globale weergave van de meest voorkomende monsters die door de sectie chemisch onderzoek geanalyseerd worden, aangevuld met enkele monsters uit het uitwisselingsonderzoek. Van elk van de monsters zijn per methode vijf destructies uitgevoerd en

in deze destruataten zijn de elementen Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P en Zn bepaald. In het microgolfdestruaat is ook het totaal-zwavelgehalte bepaald, wat vergeleken is met de gehalten totaal-zwavel verkregen door middel van droge verassing gevolgd door oplossen in zoutzuur. Per monster en per destructie zijn van de gemeten gehalten het gemiddelde en de variatiecoëfficiënt bepaald. Per element is de lineaire regressie en de gemiddelde variatiecoëfficiënt bepaald (bijlage 5). Uit deze resultaten blijkt voor alle elementen, uitgezonderd totaal-zwavel een goede correlatie te bestaan tussen de twee destructiemethodes. Bij de totaal-zwavel bepaling worden in het microgolfdestruaat significant hogere gehalten gevonden, maar zoals blijkt uit het deelonderzoek 3.1.b., is voor het verkrijgen van goede gehalten totaal-zwavel een aparte microgolfdestructie nodig, die wel altijd nog sneller is dan de huidige droge verassing. Uitgaande van het voorgaand onderzoek is een voorschrift voor een microgolfdestructie van gewas opgesteld (bijlage 6). In 2,5 uur kunnen volgens dit voorschrift 12 gewasmonsters gedestruueerd en analysegereed zijn. Dit in tegenstelling tot de 4 tot 5 uur die benodigd zijn voor de Schaumlöffelmethode.

4. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN.

De ontwikkelde microgolfdestructiemethode voldoet goed aan de gestelde eisen. In de destruatens kunnen de gehalten van de elementen Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P en Zn betrouwbaar bepaald worden. De gemeten gehalten aan elementen na de microgolfdestructie komen goed overeen met de gemeten gehalten na de conventionele destructie, zoals blijkt uit de correlatie coëfficiënten van de lineaire regressie berekening. Uit de gemiddelde relatieve standaard deviaties valt op te maken dat deze vooral voor de elementen Na, K, Ca en Mg lager zijn voor de microgolfdestructie, hetgeen indirect inhoudt dat deze elementen nauwkeuriger te bepalen zijn via deze methode. Voor de bepaling van het totaal-zwavelgehalte kan het beste de methode van Finch et al (1, bijlage 2) gebruikt worden, deze methode geeft een volledige destructie van het gewas, waarbij ook het zwavel uit de aminozuren vrijgemaakt wordt.

Bij een vervolgonderzoek is het aan te bevelen om te onderzoeken of het mogelijk is om ook borium te bepalen in de microgolfdestruatens. Tevens lijkt het heel goed mogelijk een microgolfdestructie met HF te ontwikkelen voor de siliciumbepaling, waardoor de langdurige extractie met HF/HCl van het gewas vervangen kan worden.

LITERATUUR.

1. Finch C.R. et al, Microwave Digestion Of Plant Samples For Sulfur Analysis, Commun. in soil sci. plant anal., 21 (7 & 8), 583-594 (1990).
2. Kingston H.M. and Jassie L.B., Microwave energy for acid decomposition at elevated temperatures and pressures using biological and botanical samples, Anal. Chem. 1986, 58, 2534-2541.
3. Manual of the microwave digestion system, model MDS-81D, CEM-corporation, Indian Trail, NC(1985).
4. Nieuwenhuize J. and Poley-Vos C.H., A rapid microwave dissolution method for the determination of trace and minor elements in lyophilized plant material, Atomic Spectroscopy Vol 10, No 5, september/october 1989, 148-153.
5. Stuart A.B., Microwave Dissolution, Analytical Chemistry, Vol 58, No 14, december 1986, 1424A-1428A.
6. Woestijne W.R.van de, Voorschriftenbundel Analyse-methoden Gedroogd Gewas, augustus 1990, 2.02.

BIJLAGE 1. RESULTATEN ONDERZOEK VERMOGEN/TIJD PROGRAMMA'S.

monster : S-8602 komkommerblad.
 gehaltenes : mmol/kg stoofdroog gewas.

elem. richt- waarde	1	2	3	4	5	6	7	8	
Na	183	194	200	195	198	199	209	200	202
K	1590	1755	1748	1775	1771	1797	1762	1760	1757
Ca	1208	1251	1241	1271	1266	1272	1314	1238	1291
Mg	346	344	354	358	359	356	357	351	342
P	212	219	231	217	222	223	229	228	219
S-tot	151	141	129	128	135	138	139	131	135
Mn	2,02	2,33	2,23	2,30	2,32	2,26	2,33	2,25	2,23
Fe	2,40	2,87	3,08	2,78	2,80	2,49	2,86	3,16	2,59
Zn	1,59	1,64	1,80	1,74	1,73	1,70	1,79	1,78	1,80

monster : S-8502 tomateblad
 gehaltenes : mmol/kg stoofdroog gewas.

elem. richt- waarde	1	2	3	4	5	6	7	8	
Na	35	34	34	33	33	32	37	33	36
K	1186	1263	1269	1280	1283	1296	1277	1270	1262
Ca	740	761	763	770	758	758	795	767	752
Mg	232	230	238	239	241	238	241	240	232
P	183	181	192	190	187	192	195	196	187
S-tot	249	248	239	249	244	247	241	236	245
Mn	2,78	3,28	3,14	3,21	3,20	3,12	3,16	3,17	3,09
Fe	2,42	2,60	2,53	2,57	2,50	2,47	2,46	2,78	2,36
Zn	0,46	0,47	0,48	0,47	0,47	0,48	0,51	0,48	0,47

BIJLAGE 2. DESTRUCTIE VOORSCHRIFT VOOR TOTAAL-ZWAVEL BEPALING.

Digestion Procedure.

1. Leaves are washed with acid detergent solution (5), dried for 12 hours at 85°C, and the dried foliage is ground to a 1.0 mm mesh fineness.
2. A 0.50 gram sample is placed in each of twelve 120mL digestion vessels and 10 mL OF HNO₃ is added to each vessel and swirled to cover all the plant material with acid.
3. The mixture of HNO₃ and plant material reacts in the uncovered vessel in a vented hood for 30 minutes.
4. H₂O₂ (2.5 mL) is added to the mixture and again swirled.
5. The mixture reacts until a frothy head forms and collapses (approximately 20 minutes) or fills 75% of the digestion vessel.
6. Cap the vessels at 16.3 mN pressure, place the capped vessels in the carousel and place the individual vent tubes from the vessel to the carousel reservoir.
7. The full carousel is fitted on the turntable, then the turntable and exhaust fan are started.
8. The oven is programmed to microwave the vessels at 95% power for 27 minutes.
9. After the power phase is completed the vessels are cooled at 0% power for 20 minutes in the oven with exhaust fan and carousel operating.
10. The carousel is removed from the oven and placed upon an ice bath in a vented hood for 20 minutes.
11. The individual tubes are vented by pressing the cap at the intersection with it's vent tube.
12. Loosen the cap with the capping machine and remove the cap under the vented hood. If a large amount of gas is present, the vessel has not been cooled enough.
13. Distilled water (35.5 mL) is added to the vessel in a manner to rinse down the inside of the vessel and cap.
14. A clean plastic straw is used to stir the mixture for 5 seconds.
15. Place the sample in a storage container or directly into the test tube for analysis.

BIJLAGE 3. RESULTATEN ONDERZOEK VERSCHILLENDE ZUURMENGSELS.

monster : S-8602 komkommerblad.
gehaltes : mmol/kg stoofdroog gewas.

zuurmengsel	1	2	3	4	5	6
element						
Na	190	191	204	201	188	180
K	1761	1779	1791	1810	1718	1709
Ca	1326	1277	1316	1323	1240	1252
Mg	360	363	356	350	357	348
P	211	217	217	215	210	212
S-tot	127	126	116	118	125	146
Mn	2,22	2,22	2,20	2,22	2,17	2,27
Fe	2,94	2,70	2,77	2,74	2,61	2,14
Zn	1,76	1,77	1,70	1,79	1,68	1,72

monster : S-8502 tomateblad
gehaltes : mmol/kg stoofdroog gewas.

zuurmengsel	1	2	3	4	5	6
element						
Na	39	38	38	39	36	37
K	1272	1277	1269	1280	1261	1266
Ca	784	801	813	806	796	781
Mg	240	239	236	239	242	232
P	197	196	192	193	192	188
S-tot	261	260	256	254	251	260
Mn	3,09	3,13	3,11	3,13	3,11	3,04
Fe	2,63	2,54	2,60	2,43	2,41	1,92
Zn	0,51	0,54	0,55	0,54	0,51	0,49

BIJLAGE 4. LIJST TESTMONSTERS.

nr.	monsteromschrijving.
1	S-8602 komkommer blad
2	komkommer blad, hoog calcium
3	komkommer blad, hoog calcium
4	komkommer blad, hoog calcium
5	komkommer vrucht
6	komkommer vrucht
7	tomaat blad
8	tomaat vrucht
9	tomaat vrucht
10	paprika blad
11	paprika vrucht
12	aubergine blad
13	aubergine vrucht
14	gerbera blad
15	spinazie
16	paksoi
17	kool
18	freesia
19	witte kool
20	augurk
21	spruiten
22	tabaksblad

**BIJLAGE 5. RESULTATEN VERGELIJK MICROGOLFDESTRUCTIE VERSUS SCHAUMLÖFFEL-
DESTRUCTIE.**

s = Schaumlöffeldestructie

m = microgolfdestructie

De gehalten aan elementen zijn gegeven in mmol/kg stoofdroog gewas en de
relatieve standaard deviaties zijn gegeven in %.

element		Na		K		Ca		Mg		P	
monster		geh.	rsd	geh.	rsd	geh.	rsd	geh.	rsd	geh.	rsd
1	s	188	1,86	1767	2,77	1136	8,98	359	1,70	217	2,21
	m	202	0,84	1779	1,80	1345	2,68	366	1,72	226	3,36
2	s	---	-,--	----	-,--	----	-,--	---	-,--	---	-,--
	m	114	0,79	1126	1,69	2868	1,67	570	2,46	244	2,99
3	s	89	2,81	1575	2,67	1251	14,23	967	1,14	230	3,61
	m	99	0,91	1533	1,11	2066	1,45	961	1,87	219	4,29
4	s	104	3,37	952	3,57	1485	18,65	762	0,72	233	4,16
	m	117	1,45	939	3,19	2813	0,82	766	2,61	223	3,99
5	s	29	2,76	1683	3,33	77	2,34	118	1,27	312	3,11
	m	34	0,00	1668	0,90	86	4,30	117	0,94	295	2,58
6	s	39	4,62	1653	4,30	85	3,18	126	1,27	279	2,54
	m	44	2,50	1680	0,65	92	0,00	128	1,64	272	2,39
7	s	34	2,35	1292	2,55	750	2,53	237	1,60	197	2,64
	m	40	4,00	1284	0,61	813	1,72	239	2,09	193	3,83
8	s	14	5,00	1063	3,01	22	11,82	61	0,82	160	1,75
	m	19	8,95	1056	1,04	28	11,07	61	0,66	149	5,91
9	s	19	5,79	1113	3,14	18	15,00	62	2,10	142	2,39
	m	25	15,60	1117	0,56	23	3,91	61	1,80	132	5,83
10	s	0,4	125	1701	2,29	892	3,03	306	1,80	133	2,33
	m	5	62	1707	0,54	964	0,63	309	1,33	135	5,78
11	s	1	90	856	2,92	25	12,80	68	1,91	132	2,73
	m	3	60	837	0,70	31	3,55	69	2,75	136	5,15
12	s	12	9,17	2085	2,40	1028	6,32	162	1,30	156	4,10
	m	19	4,74	2101	0,86	1224	0,82	161	1,37	159	3,40
13	s	3	16,67	893	2,24	27	8,15	84	1,31	159	2,89
	m	6	0,00	869	1,09	34	8,82	83	1,33	127	3,86
14	s	40	2,00	1652	1,76	603	3,81	156	7,69	187	3,42
	m	45	2,00	1612	0,25	618	0,94	150	1,27	182	1,54
15	s	39	1,03	3499	3,34	215	2,23	347	1,41	361	3,05
	m	43	3,40	3620	1,08	219	2,10	349	1,35	330	1,09
16	s	143	1,54	2502	1,48	535	1,87	126	1,98	265	2,84
	m	150	1,60	2578	0,47	553	1,28	128	1,33	245	1,80
17	s	21	9,05	762	1,71	190	2,21	46	3,26	122	3,11
	m	26	3,46	772	0,40	202	3,81	46	2,83	120	5,00
18	s	15	4,67	966	1,24	139	2,81	88	1,70	183	3,22
	m	21	8,10	952	1,03	147	4,01	86	0,93	174	2,99
19	s	33	4,55	1252	4,15	317	3,00	78	3,46	217	3,59
	m	40	2,75	1288	0,58	331	3,93	78	1,92	206	3,59
20	s	22	5,00	1285	3,50	153	2,68	118	1,61	288	2,36
	m	27	4,07	1312	0,72	167	6,59	121	1,24	260	1,19
21	s	9	5,56	977	2,66	67	4,48	64	2,03	205	2,05
	m	13	10,77	959	0,78	72	4,03	63	1,27	180	1,61
22	s	13	6,15	1524	1,77	683	4,54	533	0,90	104	4,52
	m	19	4,74	1539	0,34	717	1,19	543	1,84	114	3,07

gemiddelde rsd's											
s		4,94		2,70		6,41		1,95		2,98	
m		4,03		0,93		3,15		1,66		3,34	

element		S-tot		Mn		Fe		Zn	
monster		geh.	rsd	geh.	rsd	geh.	rsd	geh.	rsd
1	s	128	5,23	2,18	1,83	2,56	9,38	1,72	3,49
	m	136	2,72	2,32	3,02	2,73	2,56	1,83	7,10
2	s	---	---	---	---	---	---	---	---
	m	276	1,63	4,84	2,48	2,39	2,51	1,73	2,89
3	s	242	11,57	4,26	2,27	2,44	1,23	2,97	2,02
	m	268	1,34	4,28	1,87	2,36	2,12	2,97	2,36
4	s	187	9,09	5,01	4,79	2,10	9,05	1,91	3,14
	m	202	2,48	5,32	2,44	2,12	3,30	1,97	3,05
5	s	109	18,35	0,57	3,51	1,10	6,36	0,66	4,55
	m	127	2,83	0,56	5,36	1,06	4,72	0,86	1,16
6	s	116	16,38	0,48	2,08	1,16	6,90	0,72	4,17
	m	134	3,96	0,49	2,04	1,16	2,59	0,79	2,53
7	s	205	6,83	2,90	3,10	2,58	6,59	0,48	4,17
	m	258	2,87	3,19	2,82	2,48	5,24	0,56	5,36
8	s	47	9,36	0,27	3,70	1,13	4,42	0,84	4,76
	m	70	7,14	0,27	11,11	1,08	5,56	0,90	4,44
9	s	51	8,63	0,24	4,17	1,18	3,39	0,46	2,17
	m	73	7,53	0,24	16,70	1,15	6,96	0,53	3,77
10	s	219	5,94	4,90	2,65	3,05	7,54	2,51	3,19
	m	239	1,80	5,28	1,52	3,03	14,19	2,57	1,95
11	s	66	10,30	0,35	1,14	1,10	5,45	0,53	3,77
	m	90	6,78	0,35	8,57	1,14	3,51	0,60	8,33
12	s	129	10,08	3,60	15,00	7,14	7,28	6,54	5,20
	m	133	2,71	4,34	1,61	7,73	2,72	6,38	1,57
13	s	43	10,23	0,32	3,13	1,15	5,22	5,02	3,59
	m	44	5,23	0,32	6,25	1,20	13,33	5,04	2,98
14	s	56	10,00	2,84	7,39	5,56	4,14	5,82	2,75
	m	64	5,94	3,02	1,66	5,45	6,24	5,70	1,75
15	s	126	9,52	1,63	5,52	12,55	5,02	3,48	3,16
	m	106	2,92	1,59	3,14	11,83	2,37	3,43	1,75
16	s	219	12,33	0,42	2,38	3,63	9,92	5,15	2,72
	m	234	2,52	0,40	5,00	3,64	18,41	5,10	3,53
17	s	173	11,56	0,28	3,57	1,14	3,51	0,26	7,69
	m	156	3,40	0,25	8,00	1,14	11,40	0,28	3,57
18	s	84	8,33	1,83	8,74	2,70	4,81	1,80	5,56
	m	94	4,15	1,86	2,69	2,41	3,32	1,80	3,33
19	s	255	9,02	0,39	2,56	1,80	7,78	0,89	6,74
	m	253	3,28	0,36	5,56	1,69	9,47	0,90	4,44
20	s	69	7,68	0,57	3,51	1,45	14,48	0,55	3,64
	m	73	3,29	0,54	5,56	1,46	11,64	0,59	6,78
21	s	205	9,27	0,34	2,94	2,88	4,17	0,40	5,00
	m	122	2,54	0,30	6,67	2,76	6,88	0,40	5,00
22	s	131	5,34	1,94	3,61	11,49	4,79	0,91	4,40
	m	132	3,11	1,80	2,22	9,30	3,23	0,91	2,20

gemiddelde rsd									
	s	9,76		4,17		6,26		4,09	
	m	3,64		4,83		6,47		3,63	

Lineaire regressie : uitgezet zijn de gemeten gehalten per element van de Schaumlöffeldestructiemethode tegen de gemeten gehalten per element van de microgolfdestructie.

Lineaire regressie : $Y = A + BX$

R = correlatie coëfficiënt

element	A	B	R
Na	4,2	1,05	0,999
K	-57,6	1,04	0,999
Ca	-13,5	1,14	0,997
Mg	0,3	1,00	1,000
P	12,3	0,89	0,987
S-tot	13,3	0,95	0,932
Mn	-0,06	1,08	0,997
Fe	0,20	0,90	0,991
Zn	0,08	0,97	1,000

BIJLAGE 6. VOORSCHRIFT MICROGOLFDESTRUCTIE VAN GEWAS.

2.13. MICROGOLF-DESTRUCTIE VAN GEWAS

2.13.1. Onderwerp.

Dit voorschrift beschrijft de destructie van gedroogde gewasmonsters met behulp van een microgolf-destructie systeem.

2.13.2. Toepassing.

Dit voorschrift is van toepassing op alle soorten gedroogde gewasmonsters.

2.13.3. Principe.

De gewasmonsters worden gedestruëerd met een mengsel van salpeterzuur, zoutzuur en waterstofperoxide. Onder invloed van microgolfstraling wordt het zuurmengsel in afgesloten teflon destructievaatjes verwarmd, waardoor er druk wordt opgebouwd. Hierdoor vindt de destructie plaats bij hogere temperatuur en druk ten opzichte van een open destructie met hetzelfde zuurmengsel.

2.13.4. Reagentia.

Salpeterzuur, 65 % geconcentreerd pa.

Zoutzuur, 37 % geconcentreerd pa.

Waterstofperoxide, 30 % geconcentreerd pa.

2.13.5. Apparatuur.

Microwave Destructie Systeem CEM MDS-81 D.

CEM Capping Station.

Teflon carrousel met 12 destructievaatjes.

Filtreerpapier MN 680 M.


Bruine PVC-potjes.

2.13.6. Werkwijze.

- Weeg 0,5 g luchtdroog gewas af in een weegschuitje en breng over in een destructievaatje.
- Voeg 4 ml salpeterzuur 65 % toe.
- Meng goed en zorg ervoor dat al het gewas met het zuur in aanraking komt.
- Voeg achtereenvolgens 2,5 ml waterstofperoxide 30 %, 1 ml zoutzuur 37 % en 2,5 ml water toe en meng goed.

geschreven door : W.R. van de Woestijne onderwerp : mw-destr

versie : 1 datum : 05-06-1991

voor akkoord :  pagina : 1 van 2

- Vul zo een carrousel met 10 monsters, een S-monster en een blanco.
- Sluit de destructievaatjes met behulp van het Capping Station.
- Plaats de carrousel in de microwave-oven.
- Zet de microwave-oven aan.
- Programmeer de microwave-oven als volgt :

Stap	Tijd in min	Vermogen in %
1	5.00	30
2	3.00	0
3	10.00	45
4	3.00	0
5	6.00	75
6	3.00	0
7	15.00	65

- Zet de ventilatie op maximaal en start het programma.
- Haal de carrousel, na afloop van het programma, uit de microwave-oven en plaats in zijn geheel in een bak met koud water.
- Zet de microwave-oven uit.
- Ontlucht de destructievaatjes in de carrousel door tegen het ventiel te drukken.
- Open de afgekoelde en ontluchte destructievaatjes met behulp van het Capping Station.
- Spoel het destruaat over in een maatkolf van 100 ml, vul aan met water en meng goed.
- Filtreer de destruat over filtreerpapier MN 680 M in bruine pvc-potjes.
- Het destruaat gebruiken voor de bepaling van : Ca (3.04), Fe (3.07), K (3.08), Mg (3.09), Mn (3.10), Na (3.12), P (3.15) en Zn (3.19).
- Bij de standaardlijnen van de elementen per 100 ml oplossing 3,5 ml salpeterzuur 65 % en 0,8 ml zoutzuur 37 % toevoegen.

 geschreven door : W.R. van de Woestijne

onderwerp : mw-destr

 versie : 1

datum : 05-06-1991

 voor akkoord :

CR

 pagina : 2 van 2
