

Lab. Additieven en Spoorelementen 80.G.13

1980-08-22.

VERSLAG 80.34

Pr.Nr. 7.388

Project: Methoden voor het aantonen en bepalen van spoorelementen.

Onderwerp: Het gehalte van Cd in tarwe en haver.

Vergelijking van analyseresultaten.

Samenvatting:

In 20 monsters tarwekorrels en 20 monsters haverkorrels is het Cd gehalte bepaald, en wel drie maal, door verschillende (groepen) analisten volgens verschillende destructie- en bepalingsmethoden.

De analyseresultaten zijn in dit verslag verzameld. De overeenstemming is verrassend goed:

Bij uitvoering in duplo volgens de verschillende methodes (I, II, III) zullen de verschillen in uitkomst in slechts 5% van de gevallen >45% zijn. Er zijn praktisch geen systematische verschillen in de uitkomsten gevonden.

Verantwoordelijk en Samensteller: dr W.G. de Ruig.



Ten behoeve van een onderzoek van het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid te Haren zijn 20 monsters tarwekorrels en 20 monsters haverkorrels op cadmiumgehalte onderzocht. Deze bepalingen zijn 3x uitgevoerd n.l.

1. door het IB door middel van vlam AAS
2. door het RIKILT (Afd. Van der Veen) door middel van vlam AAS
3. na geruime tijd eveneens door het RIKILT (Afd. De Ruig) door middel van heroplossingsvoltametrie, tegelijk met lood.

Ook de destructietechnieken verschillen, te weten

1. natte destructie
2. droge verassing
3. Tecatordestructie.

Een overzicht van de destructie- en bepalingsmethoden wordt in de bijlagen gegeven. De analyseresultaten zijn vermeld in Tabel 1 voor de tarwemonsters en in Tabel 2 voor de havermonsters.

Het blijkt dat de analyseresultaten fraai overeenstemmen. De spreiding is veel geringer dan bij overeenkomende ringonderzoeken gebruikelijk is: de variatiecoëfficiënt tussen laboratoria over alle 40 monsters is slechts 16%. Dit betekent dat wanneer volgens twee van de onderzochte methoden één bepaling wordt uitgevoerd, met 95% waarschijnlijkheid het verschil tussen beide uitkomsten niet groter is dan $2\sqrt{2} \times 16\% = 45\%$.

In het algemeen wordt de reproduceerbaarheid slechter (R wordt groter) bij lagere gehalten. Daarom is ook nagegaan hoe groot de variatiecoëfficiënt van elk monster was. In groepen van opklimmend gehalte gerangschikt was het resultaat als volgt.

<u>Gehalte</u> mg/kg	<u>Aantal monsters</u>	<u>Variatiecoëfficiënt</u> %
0 - 0,03	4	23
0,03 - 0,1	4	20
0,1 - 0,2	5	9
0,2 - 0,4	17	16
0,4 - 1,4	10	9

Het blijkt dat ook bij de lage gehalten de variatiecoëfficiënt nog laag is.

Voorts is er nagegaan of er systematische niveauverschillen tussen de drie reeksen uitslagen bestaat. Dit bleek niet of nauwelijks het geval te zijn. De totaalgemiddelden over alle 40 monsters bedragen

I	IB (AAS)	0,332 mg/kg
II	RIKILT (AAS)	0,305 mg/kg
III	RIKILT (EC)	0,296 mg/kg

Achtergrond van het onderzoek.

De analyses waren een onderdeel van een onderzoek naar Mangaangebrek in granen verbouwd op havenslib door K.W. Smilde en W. van Driel (IB - Nota 39 (1977)).

In een potproef werd het effect van bespuiting met mangaansulfaat bij zomertarwe en haver op havenslib-, en daarmee vergelijkbare, niet met zware metalen verontreinigde rivierkleigronden bestudeerd.

Bespuiting met mangaansulfaat verhoogde de drogestofopbrengst van het gewas op de meeste stortgronden zeer significant, waardoor de gehalten aan zware metalen daalden.

In de tabellen 1 en 2 zijn steeds twee aan twee monsters van dezelfde grondsoort vermeld, waarbij de eerste niet (-) en de tweede wel (+) met mangaansulfaat behandeld is geweest. De resultaten bevestigen ook hier dat in de behandelde monsters steeds lagere waarden gevonden worden dan in de overeenkomstige onbehandelde.

Tabel 1.

Cadmium in monsters tarwe.
Gehalten op droge stof basis.

RIKILT Nr.	IB-code	MnSO ₄ toevoeging	droge stof %	IB AAS mg/kg	RIKILT AAS mg/kg	RIKILT EC mg/kg
78G 327	R 3144	-	91.3	0.19	0.24	0.24
78G 328	R 3145	+	91.3	0.16	0.14	0.16
78G 329	R 3146	-	91.3	0.33	0.24	0.27
78G 330	R 3147	+	91.2	0.20	0.16	0.18
78G 331	R 3148	-	91.3	0.35	0.32	0.40
78G 332	R 3149	+	91.2	0.25	0.18	0.20
78G 333	R 3150	-	91.4	0.54	0.40	0.41
78G 334	R 3151	+	91.4	0.26	0.21	0.15
78G 335	R 3152	-	91.4	0.33	0.20	0.24
78G 336	R 3153	+	91.1	0.16	0.16	0.14
78G 337	R 3154	-	91.2	0.29	0.33	0.24
78G 338	R 3155	+	91.1	0.24	0.20	0.19
78G 339	R 3156	-	91.6	0.49	0.43	0.48
78G 340	R 3157	+	91.1	0.34	0.30	0.19
78G 341	R 3158	-	92.0	0.86	0.87	0.90
78G 342	R 3159	+	91.3	0.65	0.60	0.60
78G 343	R 3160	-	91.5	0.039	0.04	0.057
78G 344	R 3161	+	91.0	0.064	0.07	0.044
78G 345	R 3162	-	91.3	0.062	0.08	0.092
78G 346	R 3163	+	91.4	0.078	0.07	0.056

Tabel 2.

Cadmium in monsters haver.

Gehalten op droge stof basis.

RIKILT Nr.	IB-code	MnSO ₄ toevoëging	droge stof %	IB AAS mg/kg	RIKILT AAS mg/kg	RIKILT EC mg/kg
78G 307	R 3104	-	91.8	0.26	0.25	0.22
78G 308	R 3105	+	91.5	0.16	0.15	0.15
78G 309	R 3106	-	91.8	0.44	0.44	0.36
78G 310	R 3107	+	91.6	0.20	0.22	0.22
78G 311	R 3108	-	91.9	0.29	0.23	0.24
78G 312	R 3109	+	91.9	0.24	0.21	0.16
78G 313	R 3110	-	92.1	0.61	0.62	0.59
78G 314	R 3111	+	91.8	0.27	0.24	0.29
78G 315	R 3112	-	91.7	0.32	0.29	0.25
78G 316	R 3113	+	91.7	0.19	0.14	0.17
78G 317	R 3114	-	91.8	0.40	0.35	0.43
78G 318	R 3115	+	91.9	0.32	0.29	0.29
78G 319	R 3116	-	91.5	0.92	0.86	0.80
78G 320	R 3117	+	91.7	0.50	0.50	0.51
78G 321	R 3118	-	91.7	1.42	1.4	1.20
78G 322	R 3119	+	91.9	0.78	0.66	0.61
78G 323	R 3120	-	91.6	0.011	0.02	0.022
78G 324	R 3121	+	91.3	<0.022	0.03	0.016
78G 325	R 3122	-	91.4	<0.034	0.03	0.028
78G 326	R 3123	+	91.9	<0.03	0.02	0.028

Methode I (I.B., Haren) Natte destructie + AAS.Destructie van gewassen in destructieblok: (Cd, Ni, Pb)

2-4 g gewas wordt afgewogen in een glazen destructiebuis. 25 ml geconcentreerd salpeterzuur wordt toegevoegd en de buis wordt in het destructieblok geplaatst, dat reeds op 150°C is gebracht. Het materiaal kan sterk schuimen (aardappelen, tarwekorrel, waspeen, tuinbonen etc.). De buizen worden af en toe geschud, en ingedampt tot ca 5 ml; vervolgens 10 ml geconcentreerde HNO_3 toevoegen en droogdampen. Daarna wordt geconcentreerd HNO_3 bijgedruppeld tot een lichtgeel residu is verkregen. Vervolgens wordt de buis drooggedampt, afgekoeld en 2 ml 25% HCl toegevoegd en ca 20 ml glasgedestilleerd water. De buis wordt ca 5 minuten in het destructieblok verwarmd (temperatuur 150°C), de inhoud van de buis overgespoeld in maatkolf van 100 ml, en tot $3/4$ deel gevuld met glasgedestilleerd water, en gedurende 1 uur op een kokend waterbad geplaatst. Hierna wordt de kolf afgekoeld, aangevuld en gemengd. De inhoud wordt gefiltreerd over een vouwfilter b.v. MN 640 D $1/4$ 12 cm, en het filtraat opvangen in een erlenmeyer van 100 ml.

Bij lage concentraties wordt het in HCl opgenomen destruaat rechtstreeks in de scheitrechter gespoeld. Opletten bij het op pH brengen! Van het heldere filtraat wordt 25 ml gepipetteerd in een scheitrechter. Hieraan wordt toegevoegd 10 ml citraatbuffer pH 3,0 en de inhoud gemengd. Nu wordt 10 ml acetylaceton toegevoegd en gemengd. Na 10-15 minuten wordt het rode Fe-complex geextraheerd met 10 ml chloroform. De organische fase wordt afgelaten. De waterfase moet nu kleurloos zijn. Is dat niet het geval dan wordt nogmaals 10 ml acetylaceton toegevoegd en geextraheerd met 10 ml chloroform. Na aflaten van de organische fase wordt weer 5 ml chloroform toegevoegd en geextraheerd om de laatste sporen acetylaceton te verwijderen.

Aan de inhoud van de scheitrechter wordt 5 dr.kresolrood indicator toegevoegd. Met gec. NH_4OH wordt geneutraliseerd tot de kleur omslaat van geel naar paars. Met HCl -10% wordt teruggeneutraliseerd tot de paarse kleur weer omslaat naar geel waarna 2 dr. overmaat aan HCl wordt toegevoegd.

Vervolg, Bijlage 1.

De pH van de oplossing is dan 7. Er wordt nu toegevoegd 5 ml 2%-DDC-opl. en gemengd. Met 10 ml MIBK wordt geextraheerd door 1 minuut te schudden. De MIBK-fase wordt afgelaten en via een filter b.v. MN 680 9 cm opgevangen in een erlenmeyer van 25 ml. In dit MIBK-extract wordt Cd gemeten door verstuiving op de AAS. De uitkomsten worden berekend uit een standaardreeks.

De standaardreeks van Cd loop van 0-0.4 ppm b.v.

0; 0.05; 0.1; 0.2; 0.3 en 0.4 ppm.

Methode II (RIKILT Afd. Drs Van der Veen) Droge verassing + AAS.

Weeg 5 tot 10 g monster in een kwarts-schaaltje af.

Plaats het afgewogen monster nu in een koude moffel-oven die tot 425°C wordt opgewarmd, probeer de temperatuur op $425 \pm 20^{\circ}\text{C}$ te houden. Het verassen duurt ongeveer 5 uur, hierna 2 ml HNO_3 (1:1) afroken tot droog, na verassen tot witte as. Nu overbrengen in maatkolf 50 ml met 10 ml 5N HCl, aanvullen met water tot merkstreep, pipetteer 25 ml in maatkolf 100 ml.

Voeg dan 20 ml citraatbuffer en 10 ml natriumchloride-oplossing toe en zwenk om. Breng op $\text{pH } 7 \pm 0,5$ met behulp van natronloog en zoutzuur.

Voeg nu 5 ml APDC-oplossing toe en zwenk om.

Pipetteer nu 5 ml MIBK bij de oplossing.

Schud nu 30 tot 45 seconden.

Vul de maatkolf nu aan met natriumchloride zodat de organische laag in de hals van de maatkolf zit.

Laat dit ca $\frac{1}{2}$ uur staan en meet dan.

Standaarden:

Schud de standaarden op dezelfde manier uit als de monster, voeg ook vooral evenveel zuur toe als in de monsteroplossing zit.

Neem voor lood oplossingen die 0, 1, 2, 3, 4 en 5 γ/ml (in de organische laag) bevatten.

Neem voor cadmium oplossingen die 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 en 0.5 γ/ml (in de organische laag) bevatten.

Meting.

Stel de apparatuur in aan de hand van de erbij geleverde handleidingen.

Bij het meten van organische oplosmiddelen wordt de rubberring in de brander vervangen door een kurken.

Tussen het meten van zowel standaarden als monsters dient men het zuivere organische oplosmiddel aan te zuigen, hierop dient men ook de vlam in te stellen.

Meet de oplossingen binnen een uur na uitschudden.

Methode III (RIKILT, Afd. Dr De Ruig) Tecatordestructie + Electrochemie.

Destructie.

Weeg afhankelijk van het te verwachten gehalte lood en cadmium een hoeveelheid monster in, overeenkomende met c.a. 0,5 - 2 g droge stof. Voeg toe 5 ml salpeterzuur en plaats het monster op het destructie-systeem. Voer de destructie uit volgens het ingestelde temperatuurprogramma. Voeg na 1 h 2,5 ml perchloorzuur en indien vet aanwezig is tevens 0,5 ml zwavelzuur toe.

Dek gedurende 2 h de kroezen of buizen af met horlogeglazen.

Verwijder na 2 h de horlogeglazen en damp de monsters droog.

Voeg wanneer het verkregen residu niet wit of vrijwel wit is nogmaals 2,5 ml perchloorzuur toe, dek kroezen of buizen gedurende 0,5 h af en damp wederom droog; herhaal deze procedure tot een wit residu verkregen is.

Uitvoering van de metingen.

Oplossen monster.

Voeg aan de verkregen as met een doseerpipet 2 ml water en daarna 0,5 ml zoutzuur 30% toe en los eventueel met verwarmen de as op. Voeg hierna 2,5 ml natriumacetaat-azijnzuur buffer toe. Voeg nu nog toe 5 ml water en breng de goede gemengde inhoud van de kroes over in een meetvat. De pH van de oplossing moet nu 2,5 à 3,5 zijn. Controleer de pH met een niet bloedend pH papiertje en breng de pH, indien nodig, tussen de eerder genoemde waarden door enkele druppels zoutzuur dan wel enkele druppels ammonia toe te voegen. Breng een magnetische roervlo in de oplossing.

Plaats het meetvat onder de polarograaf.

Voer nu twee maal een meting van het monster uit, de stroomsterkten voor de cadmium en lood piek mogen in het eerste en tweede voltammogram niet meer dan 5% verschillen. Verricht anders nog een meting.

Bepaal de aanwezige hoeveelheid cadmium en lood met behulp van standaard additie: Voeg hiertoe met een dosseerpipet 100 µl gecombineerde, verdunde lood-cadmium standaard toe en verricht nog 2 metingen.