

32/446(430) 2^e ex.

**BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW**

**Destructiemethoden, detectietechnieken en monsterhoeveel-
heid bij de bepaling van zware metalen in compost**

**H.W. Bezemer
P.J.A. Bakkers
O.M. Hooyer**

Rapport 430

DLO-Staring Centrum, Wageningen, 1995



- 6 MAART 1996

15n g20381

REFERAAT

Bezemer, H.W, P.J.A. Bakkers en O.M. Hooyer, 1995. *Deconstructiemethoden, detectietechnieken en monsterhoeveelheid bij de bepaling van zware metalen in compost*. Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 430. 58 blz.; 32 fig.; 11 tab.; 3 aanh.

In verband met de lage concentraties van cadmium, lood, nikkel en chroom in compost is onderzocht of afgeweken kan worden van NEN 5768 en NEN 6465. In genoemde voorschriften mag een hoeveelheid in bewerking genomen monster niet meer dan 0,5 g organisch stof bevatten. Deze beperking leidt tot een maximale inweeg van 1 g monster. Uit onderzoek naar de uniformiteit van de destructiemethode en detectietechniek bleek dat voor de metalen cadmium, lood, koper, nikkel, chroom en zink de destructie met koningswater gebruikt kan worden. Alle elementen kunnen gedetecteerd worden met een ICP-AES, al dan niet gekoppeld aan een ultrasoon-verstuiver.

Trefwoorden: bemonstering, chemie, organische stof

ISSN 0927-4499

©1995 DLO-Staring Centrum, Instituut voor Onderzoek van het Landelijk Gebied (SC-DLO)
Postbus 125, 6700 AC Wageningen.
Tel.: (0317) 474200; fax: (0317) 424812; e-mail: postkamer@sc.dlo.nl

DLO-Staring Centrum is een voortzetting van: het Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding (ICW), het Instituut voor Onderzoek van Bestrijdingsmiddelen, afd. Milieu (IOB), de Afd. Landschapsbouw van het Rijksinstituut voor Onderzoek in de Bos- en Landschapsbouw 'De Dorschkamp' (LB), en de Stichting voor Bodemkartering (STIBOKA).

DLO-Staring Centrum aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Niets uit deze uitgave mag worden veelevoudig en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van DLO-Staring Centrum.

Inhoud

	blz.
Samenvatting	7
1 Inleiding	9
2 Vergelijking van destructiemethoden en detectietechnieken	11
2.1 Destructiemethoden	11
2.1.1 Destructie met fleishmannzuur	11
2.1.2 Destructie met zoutzuur	11
2.1.3 Destructie met koningswater	12
2.2 Detectiemethoden en apparatuur	12
2.2.1 Detectie met FAAS	12
2.2.2 Detectie met GFAAS	13
2.2.3 Detectie met ICP-AES	13
2.2.4 Detectie met ICP-AES met ultrasoonverstuiver	14
2.3 Vergelijking technieken	15
2.4 Spreiding bij verschillende destructiemethoden	15
2.4.1 Analyse met gecertificeerd monster	16
2.4.2 Analyse met intern controlemonster	17
2.5 Statistische verwerking	17
2.5.1 Vergelijking destructiemethoden	18
2.5.2 Vergelijking detectietechnieken	20
2.5.3 Vergelijking kalibratiecurven-detectoren	23
3 Invloed inweeg op resultaten	27
3.1 Uitvoering	27
3.2 Invloed organisch stofgehalte op inweeg	29
3.2.1 14% Organisch stofgehalte	29
3.2.2 25% Organisch stofgehalte	30
3.2.3 34,5% Organisch stofgehalte	31
3.2.4 52% Organisch stofgehalte	32
4 Conclusie	35
4.1 Destructietechnieken	35
4.2 Detectietechnieken	35
4.3 Invloed hoeveelheid organisch stof op inweeg	35
Literatuur	37
Tabellen	
1 Gebruikte golflengte en concentraties ijkreeksen per element	12
2 Gebruikte concentratie ijkreeksen bij grafietoven per standaardnummer	13
3 Gebruikte golflengte en concentratie ijkreeksen bij ICP-AES per element	14
4 Gebruikte golflengte en concentratie ijkreeksen bij ICP-AES met ultrasoonverstuiver per element	14
5 Vergelijking detectietechnieken per element	15
6 Vergelijking destructietechnieken per element	15

7	Vergelijking destructietechnieken per element	16
8	Resultaten standaardmonster DLO-Staring Centrum per element	17
9	Vergelijking destructiemethoden per element	20
10	Vergelijking detectiemethoden per element	22
11	Maximale inweeg (g) bij variërend organisch stofgehalte per element	33

Figuren

1	Vergelijking destructie voor lood	18
2	Vergelijking destructie voor cadmium	18
3	Vergelijking destructie voor nikkel	19
4	Vergelijking destructie voor zink	19
5	Vergelijking destructie voor koper	19
6	Vergelijking destructie voor chroom	19
7	Eerste vergelijking detectie cadmium	20
8	Tweede vergelijking detectie cadmium	21
9	Derde vergelijking detectie cadmium	21
10	Vergelijking detectie lood	21
11	Vergelijking detectie nikkel	22
12	Vergelijking detectie zink	22
13	Vergelijking detectie koper	22
14	Vergelijking detectie chroom	22
15	GFAAS-ijklijn cadmium	23
16	ICP-AES-ijklijn cadmium	23
17	FAAS-ijklijn cadmium	23
18	ICP-AES-ultra ijklijn cadmium	23
19	FAAS-ijklijn chroom	24
20	ICP-AES-ijklijn chroom	24
21	FAAS-ijklijn koper	25
22	ICP-AES-ijklijn koper	25
23	FAAS-ijklijn lood	25
24	ICP-AES-ijklijn lood	25
25	FAAS-ijklijn nikkel	26
26	ICP-AES-ijklijn nikkel	26
27	FAAS-ijklijn zink	26
28	ICP-AES-ijklijn zink	26
29	Absolute concentratie van compostmonsters met organisch stofgehalte van 14%	29
30	Absolute concentratie van compostmonsters met een organisch stofgehalte van 25%	30
31	Absolute concentratie van compostmonsters met een organisch stofgehalte van 34,5%	31
32	Absolute concentratie van compostmonsters met een organisch stofgehalte van 52%	32

Aanhangsels

1	Statistische verwerking	39
2	Meetresultaten detectietechniek en destructiemethoden	41
3	Meetresultaten en monstergrootte	55

Samenvatting

Voor de bepaling van zware metalen zijn verschillende detectie- en destructie-technieken beschikbaar. Bij de zure destructies kunnen zware metalen worden ontsloten met ondermeer zoutzuur, fleishmannzuur en koningswater. De destructie met fleishmannzuur en koningswater worden respectievelijk beschreven in NEN 5768 (NNI, 1992a) en NEN 6465 (NNI, 1992b). De drie genoemde technieken zijn in dit onderzoek met elkaar vergeleken.

Na destructie kunnen metalen met diverse detectiemethoden worden gemeten; met AAS gekoppeld met vlam of grafietoven en met ICP-AES met normale verstuiving of ultrasoon- verstuiving. Voor de elementen lood, chroom, koper, nikkel en zink zijn de resultaten gemeten met vlam-AAS vergeleken met die gemeten met ICP-AES. Cadmium moet in lagere concentraties worden aangetoond en hierbij zijn tevens grafiet-AAS en de ICP met ultrasoonverstuiving in de vergelijking betrokken. Er is geconstateerd dat het gebruik van de detectiemethoden FAAS en ICP-AES geen significant verschil in resultaten geeft voor de meeste elementen. Is er wel verschil, dan is dit te wijten aan ongelijkheid in monstergrootte.

Uit onderzoek naar effect van de in bewerking genomen monsterhoeveelheid op de resultaten blijkt, dat onafhankelijk van het organisch stofgehalte tot ongeveer 6 g monster in bewerking genomen kan worden bij de destructie met koningswater. Aangezien NEN 6465 (NNI, 1992b) maximaal 0,5 g voorschrijft, levert deze aanpassing een grote verlaging op van de aantoonbaarheidsgrens.

1 Inleiding

Voor de bepaling van zware metalen zijn een aantal analysemethoden beschikbaar. Deze schrijven echter verschillende destructietechnieken voor afhankelijk van het te bepalen element. Gangbare technieken zijn: destructie met zoutzuur, fleishmannzuur (NNI, 1992a) en koningswater (NNI, 1992b) Ook worden verschillende detectietechnieken gebruikt: FAAS (Flame Atomic Absorption Spectrometrie), GFAAS (Grafite Furnace Atomic Absorption Spectrometrie), ICP-AES (Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometrie) en ICP-AES-ultra (gelijk aan laatstgenoemde detector echter in dit geval gekoppeld aan een verstuiver die het monster geconcentreerder in het plasma brengt. Genoemde afkortingen zullen in dit verslag verder worden gebezigd.

Het is belangrijk te weten of de genoemde ontsluitings- en detectietechnieken invloed hebben op de meetresultaten. Ook de invloed van de hoeveelheid in bewerking genomen monstermateriaal (hierna te noemen inweeg) op de resultaten behoeft nader onderzoek. Enkele elementen zijn in lage concentraties aanwezig en bij normale inweeg dient dan een detectietechniek te worden toegepast welke duurder en/of tijdrovender is. In NEN 6465 (NNI, 1992b), de ontsluiting met koningswater, is er een maximum gegeven aan de hoeveelheid in het monster aanwezig organisch stof. Deze hoeveelheid mag niet meer zijn dan 0,5 g. De hierbij behorende lage inweeg voor organisch rijke compostmonsters legt een beperking op aan de bereikbare bepaalbaarheidsgrens. Om deze reden wordt tevens de invloed van het aanwezig organisch stofgehalte op de meetresultaten bekeken.

Om de verschillende effecten te bekijken zijn bepalingen uitgevoerd met de drie hierboven genoemde destructietechnieken. De verkregen destruataten zijn gemeten met de volgende detectiemethoden: FAAS, ICP-AES en, in geval van cadmium, ook met GFAAS en ICP-AES-ultra. Ook is de hoeveelheid monstermateriaal gevarieerd zodat gemeten is met verschillende organisch stofgehaltenes.

2 Vergelijking van destructiemethoden en detectietechnieken

2.1 Destructiemethoden

Bij het onderzoek naar de gelijkwaardigheid van destructiemethoden is slechts gekeken naar drie zure destructies: fleishmannzuur, koningswater en zoutzuur.

2.1.1 Destructie met fleishmannzuur

2,00 g fijngemalen materiaal wordt afgewogen en overgebracht in een destructiebuis. Ongeveer 50 ml demi-water, 5 ml geconcentreerd HNO_3 en enkele glasparsels worden toegevoegd. Vervolgens wordt de vloeistof verhit tot koken. De kokende vloeistof wordt regelmatig omgezwenkt tot deze is ingedampt tot een volume van 15 à 20 ml. Na afkoelen wordt een mengsel van 5 ml geconcentreerd HNO_3 en 5 ml geconcentreerd H_2SO_4 toegevoegd. Vervolgens wordt gekookt tot geen bruine dampen maar witte nevel ontwijken (200-275 °C). Hierna wordt telkens 1 ml HNO_3 toegevoegd; opnieuw gekookt tot weer een witte nevel verschijnt. Dit wordt herhaald tot de vloeistof helder en kleurloos (of lichtgroen) is.

Na afkoelen van de oplossing wordt 50 ml demi-water toegevoegd. Vervolgens wordt weer verhit tot koken om de zouten opnieuw in oplossing te brengen. Na nogmaals afkoelen van de vloeistof wordt deze over een hard vouwfilter (Schlecher & Schuell 595½) kwantitatief overgespoeld in een maatkolf van 100 ml. Dit filtraat is geschikt voor analyse van koper, nikkel, zink en chroom met gebruik van FAAS en ICP-AES als detectietechniek.

2.1.2 Destructie met zoutzuur

5,00 g fijngemalen materiaal wordt afgewogen en overgebracht in een destructiebuis. Hieraan wordt 40 ml HCl-oplossing 10% toegevoegd. Vervolgens wordt de buis gedurende drie uur in een kokend waterbad verhit. De buis wordt een keer per uur omgezwenkt. Na afkoelen wordt de vloeistof kwantitatief overgespoeld over een hard vouwfilter (Schlecher & Schuell 595½) in een maatkolf van 100 ml. Dit filtraat is geschikt voor de analyse van lood en cadmium met gebruik van FAAS, GFAAS en ICP-AES als detectietechniek. Gebruik van de laatstgenoemde detectietechniek is afhankelijk van de concentratie.

2.1.3 Destructie met koningswater

Bij de destructie met koningswater wordt een hoeveelheid monster in bewerking genomen die maximaal 0,50 g organisch stof bevat. Na inwegen wordt het materiaal overgebracht in een destructiebuis. Ongeveer 50 ml demi-water, 4 ml geconcentreerd HNO₃ en 12 ml geconcentreerd HCl en enkele glaspereels worden toegevoegd. Onmiddellijk hierna wordt de buis met een bolkoeler verbonden. Vervolgens wordt de vloeistof verhit en gedurende 2½ uur gekookt. Na afkoelen wordt de bolkoeler 2 maal met ca. 10 ml demi-water nagespoeld. Het geheel wordt overgebracht in een maatkolf van 100 ml. Hierna wordt gefiltreerd over een hard filter (Schlecher & Schuell 595½). Dit filtraat is geschikt voor de analyse van cadmium, koper, lood, chroom, nikkel en zink met gebruik van FAAS, GFAAS en ICP-AES als detectietechniek.

2.2 Detectiemethoden en apparatuur

2.2.1 Detectie met FAAS

Gemeten wordt met een atomaire absorbtie-spectrometer van het type Varian SpectrAA - 300. Er wordt in een vlam gemeten die gevoed wordt door een mengsel van lucht-acetyleen. De energiebron om atomen aan te slaan is een Holle Cathode Lamp. Detectie geschiedt met double beam. Met een deuteriumlamp wordt de achtergrondstoring gecorrigeerd. De monsterintroductie gebeurt handmatig. In tabel 1 wordt de gebruikte golflengte per element vermeld. Tevens worden de concentraties van de gebruikte standaarden genoemd. Bij ieder element wordt met een blanco het nulsignaal vastgesteld.

Tabel 1 Gebruikte golflengte en concentraties ijkreeksen per element

	Golflengte (nm)	Ijkreeks-standaarden (mg/kg)				
		Std 1	Std 2	Std 3	Std 4	Std 5
Cd	228,8	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Cr	357,9	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Cu	324,7	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Ni	232,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Pb	217,0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0
Zn	213,9	0,5	1,0	1,5		

2.2.2 Detectie met GFAAS

Bij de GFAAS is de vlam van de spectrofotometer, zoals weergegeven in 2.2.1, vervangen door een grafietoven van het type Varian GTA-96. De energiebron om de atomen aan te slaan is een Holle Cathode Lamp. De monsterinleiding gebeurt met behulp van een automatische monsterwisselaar. Slechts het element cadmium is met deze detectietechniek gemeten. Dit in verband met de lage te meten concentraties. Het nulsignaal wordt bij vastgesteld met een blanco.

Verdere specificatie detectietechniek:

- Type : Varian GTA - 96
Oven : Grafietoven, gecoat met platvorm. Deze keuze is gebaseerd op een hogere verassingstemperatuur en een gelijkmatige verdeling van de temperatuur en een betere reproduceerbaarheid.
Modifier : per 250 ml, 9,33 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ + 0,77 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
Sampler : Automixing (de monsterwisselaar heeft de mogelijkheid om uit een standaardoplossing zelf een standaardreeks te maken)
Mode : Piek oppervlak (area)
Golflengte : 228,8 nm
Slit Width : 0,5 nm
Ijkreeks : zie tabel 2

Tabel 2 Gebruikte concentratie ijkreeksen bij grafietoven per standaardnummer

Standaardnummer	Concentratie (mg/l)
1	0,682
2	1,136
3	1,818
4	2,727
5	3,409

2.2.3 Detectie met ICP-AES

Gemeten wordt met een Atoom Emissie Spectrometer van het type Thermo Jarell Ash Atomscan 25.

Gedetecteerd wordt in een plasma en met behulp van Atoom Emissie Spectrometrie, en met cross-flow-verstuiver. De monsterinleiding geschiedt met behulp van een automatische monsterwisselaar.

De meting gebeurt d.m.v. een tweepunts kalibratie, dit wil zeggen een blanco oplossing en een standaardoplossing. Van te voren is vastgesteld dat in het betreffende meetgebied een lineaire respons wordt verkregen. Het nulsignaal wordt vastgesteld met een blanco. De gebruikte golflengten en ijkreeksen zijn weergegeven in tabel 3.

Tabel 3 Gebruikte golflengte en concentratie ijkreeksen bij ICP-AES per element

	Golflengte (nm)	Standaard (mg/l)
Cd	228,8	0,5
Cr	267,7	1,0
Cu	324,7	5,0
Ni	220,3	1,0
Pb	206,2	10,0
Zn	231,6	10,0

2.2.4 Detectie met ICP-AES met ultrasoonverstuiver

Gedetecteerd wordt in een plasma en met behulp van Atoom Emissie Spectrometrie, waarbij gebruik is gemaakt van een ultrasoonverstuiver. Deze techniek berust op het feit dat voordat de monsteroplossing in het plasma gebracht wordt, een deel van het oplosmiddel verwijderd wordt. Hierdoor is het mogelijk de monsteroplossing te concentreren, waardoor gevoeliger gemeten kan worden. Gemeten wordt met hetzelfde type ICP-AES als beschreven is in 2.2.3.

De monsterintroductie geschiedt met behulp van een automatische monsterwisselaar. De meting gebeurt d.m.v. een tweekalibratie, dit wil zeggen een blanco oplossing en een standaardoplossing. Van te voren is vastgesteld dat in het betreffende meetgebied een lineaire respons wordt verkregen. Het nulsignaal is bepaald met een blanco. De gebruikte golflengten en ijkreeksen zijn weergegeven in tabel 4.

Tabel 4 Gebruikte golflengte en concentratie ijkreeksen bij ICP-AES met ultrasoonverstuiver per element

	Golflengte (nm)	Standaard (mg/l)
Cd	228,8	0,5
Cr	267,7	1,0
Cu	324,7	5,0
Ni	220,3	1,0
Pb	206,2	10,0
Zn	231,6	10,0

2.3 Vergelijking technieken

In de tabellen 5 en 6 is weergegeven voor welk element welke destructie- en detectie-techniek met elkaar is vergeleken. Bij het element cadmium zijn vier technieken bekeken.

Tabel 5 Vergelijking detectietechnieken per element

	Detectie 1	Detectie 2
Cd	ICP-AES	FAAS
Cd	ICP-AES	GFAAS*
Cd	ICP-AES	ICP-AES-ultra**
Cr	ICP-AES	FAAS
Cu	ICP-AES	FAAS
Ni	ICP-AES	FAAS
Pb	ICP-AES	FAAS
Zn	ICP-AES	FAAS

* = Cadmium is in zeer lage concentratie aanwezig. Daarom is ook gemeten met GFAAS-detectietechniek.

** = Cadmium is ook gemeten met de ICP-AES met ultrasoonverstuiver. Bij deze detectietechniek is de detectiegrens twintig maal lager t.o.v. de normale ICP-AES.

Tabel 6 Vergelijking destructietechnieken per element

	Techniek 1	Techniek 2
Cd	KW	HCl
Cr	KW	FM
Cu	KW	FM
Ni	KW	FM
Pb	KW	HCl
Zn	KW	FM

KW = destructie met koningswater

HCl = destructie met zoutzuur

FM = destructie met Fleishmannzuur

2.4 Spreiding bij verschillende destructiemethoden

Om vast te stellen in hoeverre de resultaten juist zijn en om een indruk te hebben van de te verwachten spreiding zijn de gegevens verzameld van gecertificeerde monsters die in een jaar geanalyseerd zijn. Het betrof hier de periode van januari '94 tot januari '95. Gecertificeerde monsters worden, wegens de hoge kosten, slechts vier maal per jaar geanalyseerd. De resultaten van deze onafhankelijke bepalingen zijn met elkaar vergeleken. De monsters zijn in de normale routine meegenomen

en dus niet specifiek voor dit onderzoek geanalyseerd. Daarom is er voor deze monsters slechts een vergelijking in destructiemethoden mogelijk. Routinematig wordt niet met twee detectietechnieken geanalyseerd en derhalve zijn hiervan geen gegevens. Van het intern controlemonster zijn meer gegevens beschikbaar, aangezien dit bij iedere serie ten minste twee maal en ten hoogste vier maal wordt meegenomen en dezelfde bewerking ondergaat als de monsters.

In verband met de lage concentratie van cadmium is bij dit element gekozen voor ontsluiting middels koningswater of zoutzuur. Bij deze twee methoden kan namelijk meer ingewogen worden.

Met uitzondering van de analyse van het element cadmium is ICP-AES als detectietechniek gebruikt. In verband met de lage concentratie is cadmium gedetecteerd met de GFAAS-techniek, en later met de ICP-AES gekoppeld aan de ultrasoonverstuiver.

De analysesresultaten van dit gecertificeerde monster worden weergegeven in tabel 7 (2.4.1)

2.4.1 Analyse met gecertificeerd monster

Tabel 7 geeft een beeld van de spreiding in analysesresultaten van een gecertificeerd monster.

Tabel 7 Vergelijking destructietechnieken per element

	Destructiemethode	Gemiddelde gehalte (mg/kg) op droge stof	Relatieve standaardafwijking van het gemiddelde (%)
Cd	koningswater	0,25	12,5
Cd	zoutzuur	0,27	12,5
<i>certificaat cadmium</i>		0,25	36,0
Cr	koningswater	36,0	7,5
Cr	fleishmannzuur	38,0	6,5
<i>certificaat chroom</i>		37,5	12,6
Cu	koningswater	27,3	2,5
Cu	fleishmannzuur	27,7	3,0
<i>certificaat koper</i>		27,5	2,2
Ni	koningswater	29,0	8,5
Ni	fleishmannzuur	29,8	8,0
<i>certificaat nikkel</i>		29,2	8,6
Pb	koningswater	38,5	5,0
Pb	zoutzuur	39,2	5,0
<i>certificaat lood</i>		37,8	5,0
Zn	koningswater	90,8	5,0
Zn	fleishmannzuur	93,2	5,0
<i>certificaat zink</i>		92,4	4,8

2.4.2 Analyse met intern controlemonster

Tabel 8 geeft een beeld van de spreiding in analyseresultaten van een intern controlemonster in de loop van meerdere jaren (periode 11/93 tot 06/95).

Tabel 8 Resultaten standaardmonster DLO-Staring Centrum per element

	Gemiddelde gehalte (mg/kg) op droge stof	Relatieve standaardafwijking (%)	Aantal	Destructie-/detectie-techniek
Cd	0,81	10,2	53	koningswater GFAAS
Cd	0,72	11,5	28	koningswater ICP-AES-ultrasoon *
Cr	19,0	14,9	53	koningswater ICP-AES
Cu	35,5	12,5	53	koningswater ICP-AES
Ni	10,8	12,4	53	koningswater ICP-AES
Pb	93,1	10,4	53	koningswater ICP-AES
Zn	143,2	9,2	53	koningswater ICP-AES

* In geval van de meting met de ultrasoon verstuiwer zijn slechts 28 metingen verricht in verband met de latere aanschafdatum van dit apparaat.

In tabel 8 gaat het om een intern controlemonster dat bij iedere destructie van een serie monsters ten minste twee maal en ten hoogste vier maal is meegenomen en dezelfde bewerking heeft ondergaan als de monsters. De waarden zijn van een periode van meerdere jaren. Omdat cadmium in die periode is gemeten met ICP-AES en GFAAS en niet met FAAS, zijn er van de spreiding FAAS en ICP-AES geen gegevens.

2.5 Statistische verwerking

De statistische verwerking van de vergelijking van destructie- en detectietechnieken heeft plaatsgevonden met behulp van een variantieanalyse. De variantie-analyse (zgn. tweevoudige variantieanalyse) is uitgevoerd met behulp van het statistische programma Genstat 5.0. Voor verdere gegevens wordt verwezen naar aanhangsel 1.

Voor cadmium is de statistische verwerking voor destructie en de vier gebruikte detectietechnieken gescheiden weergegeven. Bij de overige elementen is dit in een tabel verwerkt. De vergelijking voor detectiemethoden van cadmium met FAAS en ICP-AES is in recentelijk (1995) gemeten. De nieuwste gegevens zijn metingen van dit element met de ICP-AES detector gekoppeld aan de ultrasoonverstuiwer.

In figuur 1-6 zijn de vergeleken detectiemethoden tegen elkaar uitgezet. De 1:1 lijn is ook weergegeven. Hierdoor is eenvoudiger te zien hoe de uitgezette technieken zich verhouden.

2.5.1 Vergelijking destructiemethoden

Indien bij het commentaar op de figuren gesproken wordt van 'gelijkwaardig' moet hieraan een statistische waarde toegekend worden. In dit geval blijkt uit de toepassing van de F-toets dat de resultaten gevonden in de vergeleken methoden of technieken al dan niet significant van elkaar verschillen. De gemiddelde standaardafwijking kan echter toch binnen het toelaatbare liggen, zoals vermeld in tabel 8 (2.4.2).

De twee gebruikte destructiemethoden voor het element lood (fig. 1) blijken niet gelijkwaardig. De gemiddelde afwijking in de resultaten van de zoutzuur-destructie liggen ca 1% hoger. Uit tabel 8 (2.4.2) blijkt dat de gemiddelde afwijking ca 5% mag bedragen. De afwijking wordt veroorzaakt door de relatief hoge detectiegrens van de ICP-AES. Gecombineerd met de inweeg van 5,0 g bij de HCl-techniek wordt met deze grens nog een betrouwbaar resultaat verkregen. Bij de destructie met koningswater wordt echter 1,5 g ingewogen, zodat de invloed van de blanco veel groter is.

Voor het element cadmium (fig. 2) blijken de beide onderzochte destructietechnieken gelijkwaardig. Koningswater geeft een gehalte dat gemiddeld ca 10% lager ligt dan de resultaten van de destructie met zoutzuur. Uit tabel 8 blijkt dat de toelaatbare spreiding 12,5% mag bedragen. De meting is gedaan met de GFAAS-detectietechniek.

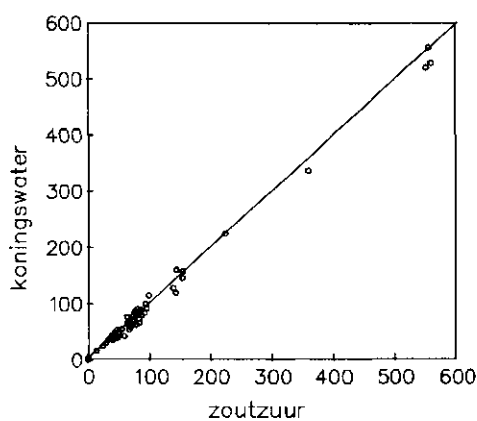


Fig. 1 Vergelijking destructie voor lood

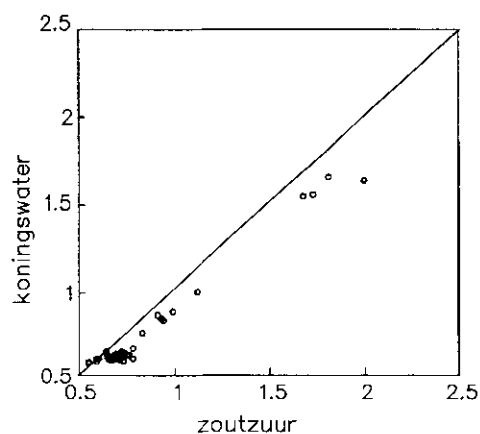


Fig. 2 Vergelijking destructie voor cadmium

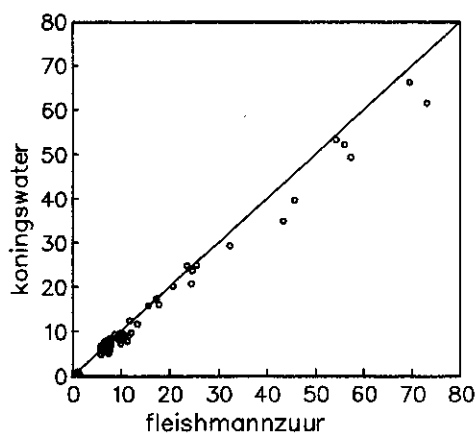


Fig. 3 Vergelijking destructie voor nikkel

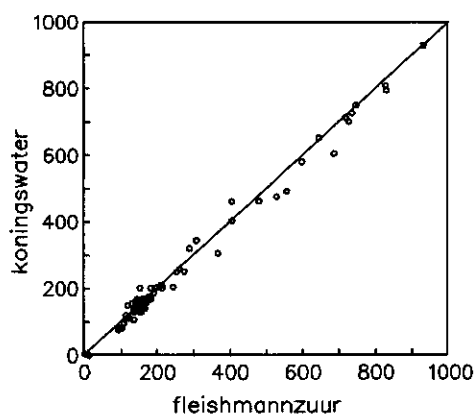


Fig. 4 Vergelijking destructie voor zink

Voor het element nikkel (fig. 3) blijken de beide destructietechnieken gelijkwaardig. Zoals te verwachten zijn de resultaten van de destructie met Fleishmannzuur hoger (ca. 2%). Tabel 8 geeft een toelaatbare spreiding van ca. 8%. De laatstgenoemde destructiemethoden geven echter voor de resultaten van de analyse van het element zink (fig. 4) een significant verschil te zien. De gehalten van de destructie met Fleishmannzuur liggen 5% hoger. Volgens tabel 8 (2.4.2) is dit de spreiding die net toelaatbaar zou kunnen zijn.

De destructie met Fleishmannzuur en koningswater blijkt voor het element koper statistisch gezien gelijkwaardige resultaten op te leveren (fig. 5). De gemiddelde afwijking tussen de beide technieken bedraagt ca. 5%, waarbij de Fleishmannzuur hogere resultaten geeft. Voor dit element is echter volgens tabel 8 (2.4.2) 3% toelaatbaar. Uit de zelfde tabel blijkt dat de toelaatbare spreiding tussen de resultaten voor het element chroom ca. 15% mag bedragen. In dit geval liggen de resultaten van de destructie met Fleishmannzuur gemiddeld 5% hoger. (fig. 6).

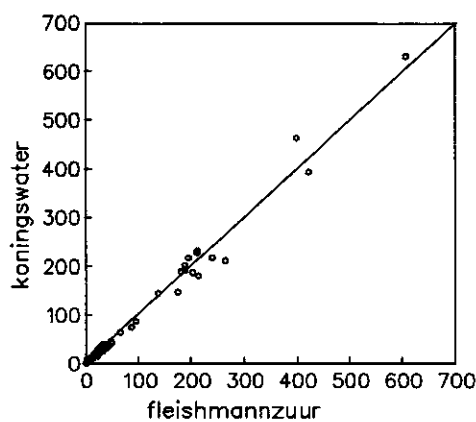


Fig. 5 Vergelijking destructie voor koper

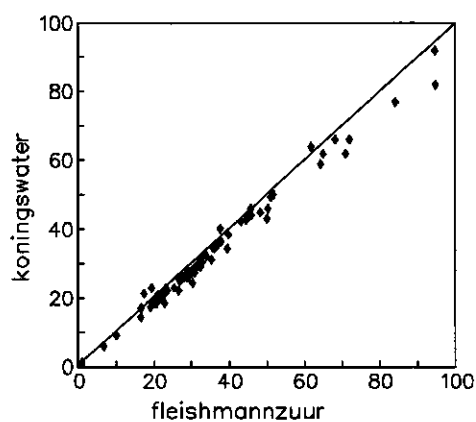


Fig. 6 Vergelijking destructie voor chroom

Toch zijn beide destructietechnieken statistisch gezien niet gelijkwaardig. Het is ook bekend uit onderzoek van de NEN-commissie die de norm heeft opgesteld dat fleishmannzuur voor chroom hogere gehalten kan geven.

Tabel 9 Vergelijking destructiemethoden per element

	Vergeleken destructiemethoden	Mate van afwijking	Mate van afwijking (%)	Toelaatbaarheid volgens tabel 8
Cd	kw/HCl	niet significant	10,0	10,2
Pb	kw/HCl	significant	1,0	10,4
Ni	kw/fm	niet significant	2,0	12,4
Zn	kw/fm	significant	5,0	9,2
Cu	kw/fm	niet significant	5,0	12,5
Cr	kw/fm	significant	5,0	14,9

kw = koningswater
HCl = zoutzuur
fm = fleishmannzuur

2.5.2 Vergelijking detectietechnieken

De resultaten voor het element cadmium blijken niet significant te verschillen bij het gebruik van detectie met GFAAS en ICP-AES en ICP-AES met ultrasoon-verstuiver (fig. 7, 8 en 9). Dit geldt ook voor de vergelijking FAAS met ICP-AES. Wel dient opgemerkt te worden dat bij de detectie met FAAS en ICP-AES gemeten wordt aan de detectiegrens van het apparaat. Dit in tegenstelling tot detectie met de GFAAS en ICP-AES-ultra. Verder in dit rapport zal dit geïllustreerd worden met de vergelijking van de ijklijnen bepaald met de verschillende detectiemethoden.

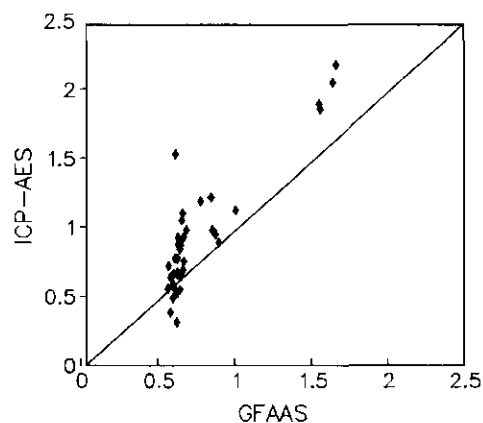


Fig. 7 Eerste vergelijking detectie cadmium

Bij de meting van cadmium met de FAAS-techniek wordt zeer laag in de detectiegrens gemeten. Hierdoor zijn er in figuur 9 enkele zeer grote afwijkingen te zien zijn.

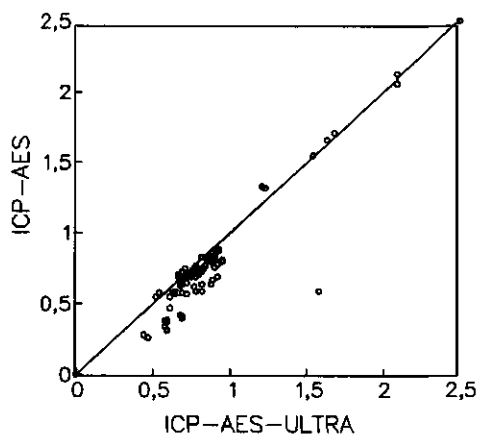


Fig. 8 Tweede vergelijking detectie cadmium

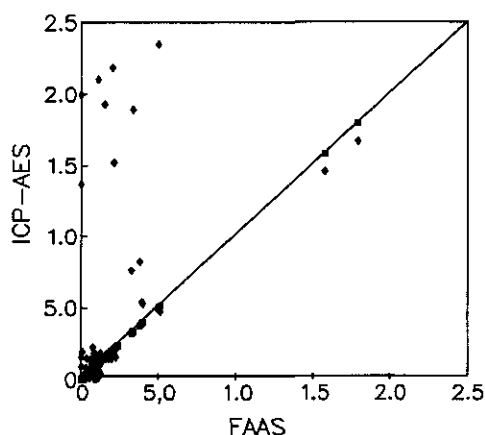


Fig. 9 Derde vergelijking detectie cadmium

De meettechnieken (FAAS en ICP-AES) voor de bepaling van het element lood blijken gelijkwaardig (fig. 10). De gemiddelde afwijking tussen de beide technieken bedraagt ca. 2,5%. Volgens tabel 8 (2.4.2) is dit verschil acceptabel.

De gemiddelde afwijking voor de detectie van het element nikkel tussen FAAS en ICP-AES bedraagt ca. 2,5% (fig. 11). Hierbij liggen de resultaten gedetecteerd met de ICP-AES hoger. Volgens tabel 8 (2.4.2) is dit verschil acceptabel te noemen. De detectiemethoden verschillen echter significant. Voor zink echter zijn de detectiemethoden statistisch gezien niet significant (fig.12). De gemiddelde afwijking tussen de beide technieken bedraagt ca. 3% waarbij de ICP-AES hogere resultaten geeft.

Voor de elementen koper en chroom (fig. 13 en 14) blijken de FAAS- en de ICP-AES-detectie-technieken gelijkwaardig. De gemiddelde afwijking in de resultaten voor de meting van koper bedraagt ca. 5%. Volgens tabel 8 (2.4.2) is dit acceptabel.

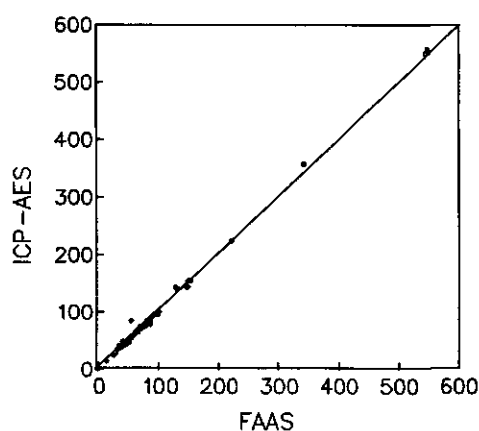


Fig. 10 Vergelijking detectie lood

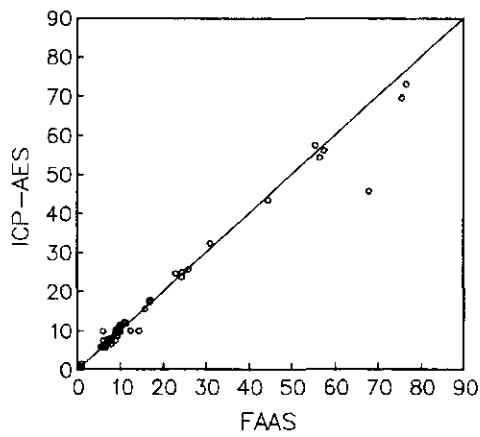


Fig. 11 Vergelijking detectie nikkel

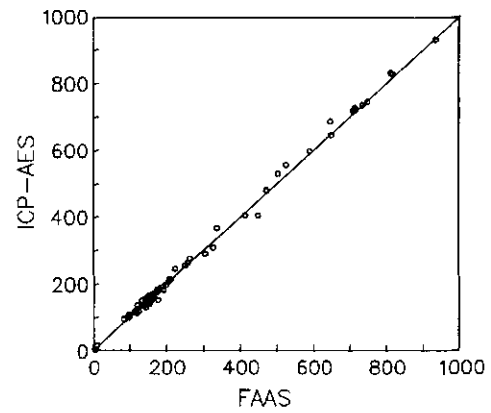


Fig. 12 Vergelijking detectie zink

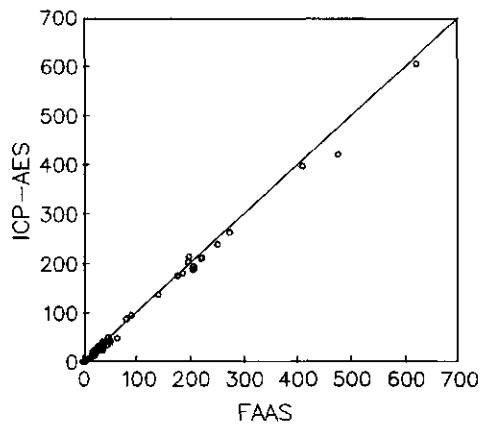


Fig. 13 Vergelijking detectie koper

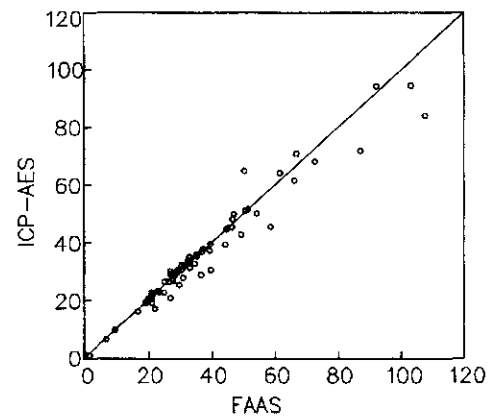


Fig. 14 Vergelijking detectie chroom

Ook de gemiddelde afwijking voor de resultaten van de bepaling van koper is acceptabel. Deze bedraagt 1,0%, waarbij de waarden gemeten met de FAAS hoger liggen.

Tabel 10 Vergelijking detectiemethoden per element

	Vergeleken detectiemethode	Mate van afwijking	Mate van afwijking (%)	Toelaatbaarheid volgens tabel 8
Cd	GFAAS/ICP	niet significant	8,8	10,2
Cd	FAAS/ICP	niet significant	8,5	
Cd	ICP/ICP ultra	niet significant	12,0	11,5
Pb	FAAS/ICP	niet significant	2,5	10,4
Ni	FAAS/ICP	significant	2,5	12,4
Zn	FAAS/ICP	niet significant	3,0	9,2
Cu	FAAS/ICP	niet significant	5,0	12,5
Cr	FAAS/ICP	niet significant	1,0	14,9

2.5.3 Vergelijking kalibratiecurven-detectoren

Om betekenis te kunnen geven aan de verschillen in detectietechnieken wordt in deze paragraaf ingegaan op de kalibratiecurven. Weergegeven zijn de normale werkgebieden van de methoden. De gemeten monsters zijn als puntenzwerm weergegeven. De kalibratiecurven gemeten met ICP-AES zijn in duplo bepaald. De aflezing van het apparaat geschied direct in concentratie. Omdat de eenheid in principe niet belangrijk is voor het weergeven van de ijklijn is dit voor deze detector ook op de X- en Y-as weergegeven. In de kalibratiecurven is aangegeven waar over het algemeen de resultaten van de monsters liggen.

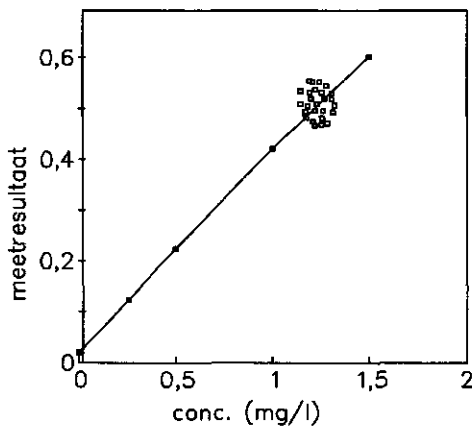


Fig. 15 GFAAS-ijklijn cadmium
(meetresultaat is absorptantie)

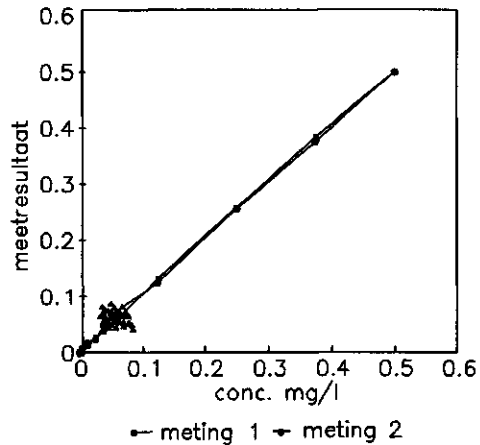


Fig. 16 ICP-AES-ijklijn cadmium
(meetresultaat in mg/l)

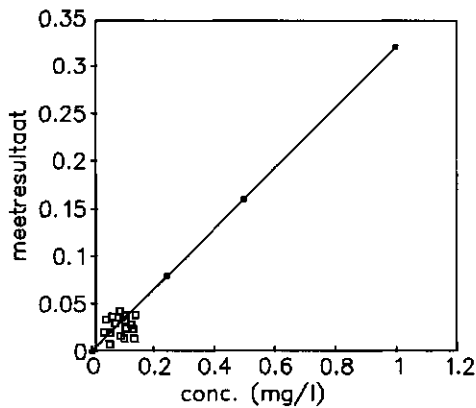


Fig. 17 FAAS-ijklijn cadmium
(meetresultaat is absorptantie)

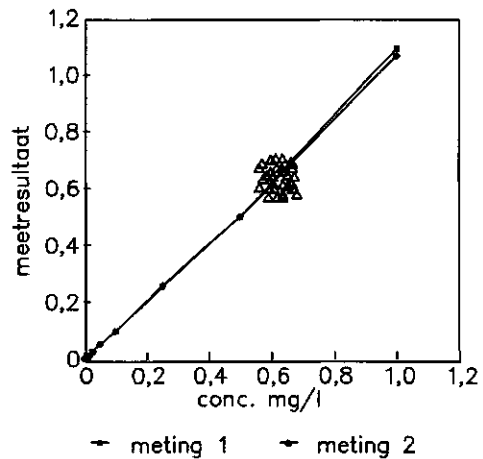


Fig. 18 ICP-AES-ultra ijklijn cadmium
(meetresultaat in mg/l)

Wordt bij de meting van cadmium de ICP-AES-detectie vergeleken met de GFAAS (fig. 15 en 16), dan blijken de resultaten niet significant te verschillen. In de afbeeldingen worden de ijklijnen van beide detectiemethoden voor dit element vergeleken. De resultaten gemeten met de ICP-AES liggen lager dan de andere detectietechniek omdat gemeten wordt aan de detectiegrens van de ICP-AES.

Ook de FAAS-detectie vergeleken met de ICP-AES geeft geen significante afwijking tussen de twee methoden. Uit afbeelding 16 en 17 blijkt dat bij beide technieken de monsters gemeten wordt in de detectiegrens van het apparaat.

Bij meting met de ICP-AES-detector gekoppeld aan de ultrasoonverstuiver wordt niet nabij de detectiegrens gemeten. Deze detectietechniek geeft, vergeleken met de ICP-AES-techniek (fig. 16 en 18), geen resultaten die significant verschillen.

Bij de meting van het element chroom wordt bij de FAAS-techniek ruim boven de detectiegrens gemeten. Dit in tegenstelling tot de resultaten bij de ICP-AES-detectie (fig. 19 en 20). Aangezien de beide technieken niet significant verschillen kan dit element in serie met de andere elementen op de ICP-AES gemeten worden.

Uit de vergelijking van de kalibratiecurven van de elementen koper en lood (fig. 21 t/m 24) blijkt dat de monsterresultaten gemeten met de ICP-AES-detector in het midden van de curve gemeten worden. Dit in tegenstelling tot de metingen met de FAAS. Aangezien voor deze elementen de detectietechnieken niet significant verschillen kan beter met de ICP-AES gemeten worden.

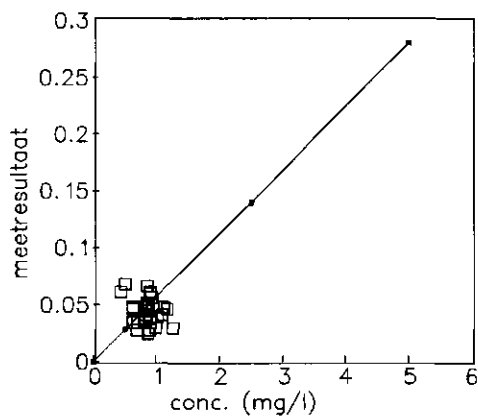


Fig. 19 FAAS-ijklijn chroom
(meetresultaat is absorptantie)

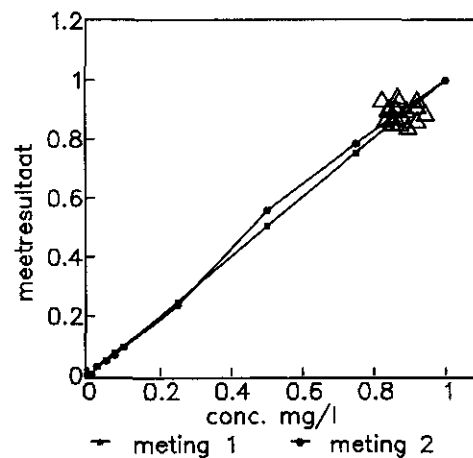


Fig. 20 ICP-AES-ijklijn chroom
(meetresultaat in mg/l)

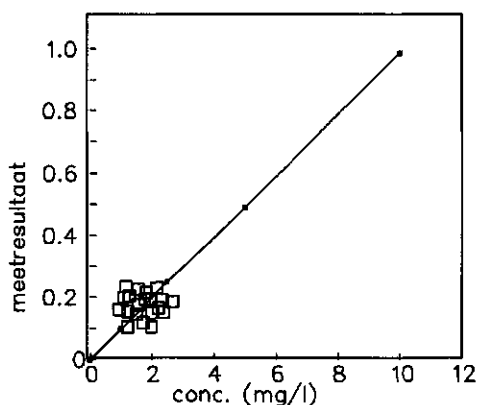


Fig. 21 FAAS-ijklijn koper
(meetresultaat is absorptantie)

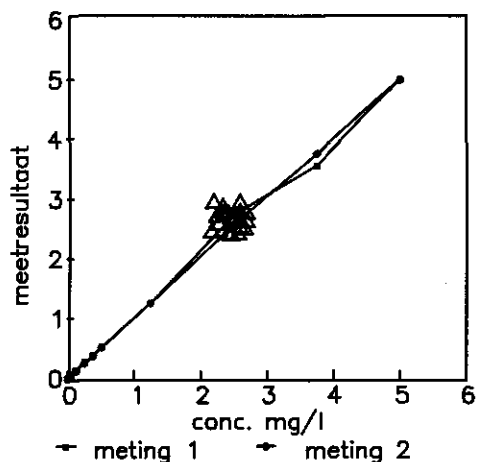


Fig. 22 ICP-AES-ijklijn koper
(meetresultaat in mg/l)

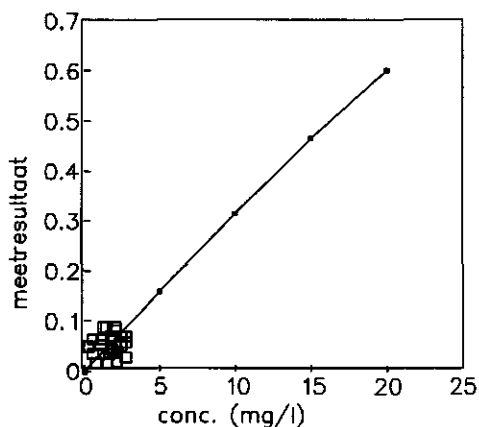


Fig. 23 FAAS-ijklijn lood
(meetresultaat is absorptantie)

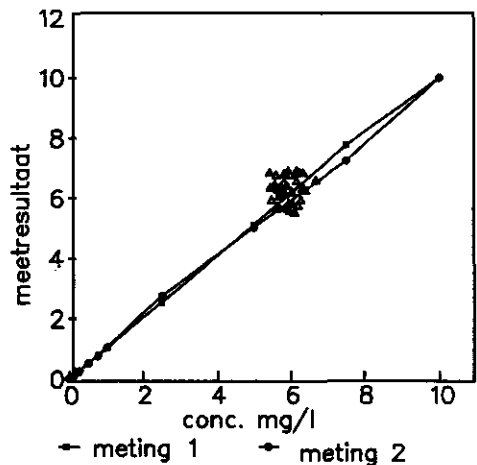


Fig. 24 ICP-AES-ijklijn lood
(meetresultaat in mg/l)

De gemiddelde afwijking tussen de beide detectietechnieken bij de bepaling van het element nikkel bedraagt ca. 2,5%. De resultaten gemeten met de ICP-AES liggen hoger (fig. 25 en 26). Bij laatstgenoemde detectie wordt gemeten in het midden van de kalibratiecurve. Omdat bij de FAAS-methode gemeten wordt aan de ondergrens van de curve kan beter met de ICP-AES gemeten worden.

Bij de meting van het element zink wordt bij de FAAS-techniek de monsters gemeten in het midden van de kalibratiecurve. Bij meting met de ICP-AES-detector worden de resultaten gevonden dicht bij de hoogste standaard (fig. 27 en 28). De beide detectiemethoden verschillen echter niet significant. Zink kan derhalve in serie met de andere metalen gemeten worden met de ICP-AES-detectie.

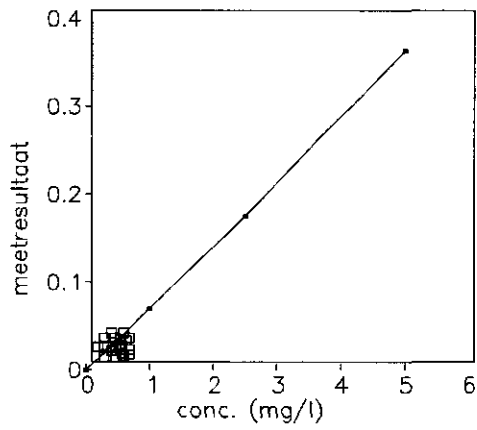


Fig. 25 FAAS-ijklijn nikkel
(meetresultaat is absorptie)

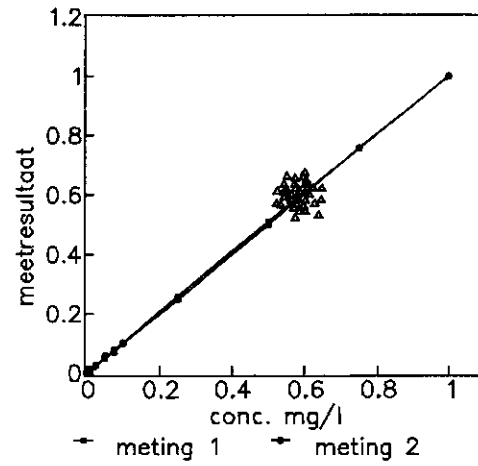


Fig. 26 ICP-AES-ijklijn nikkel
(meetresultaat in mg/l)

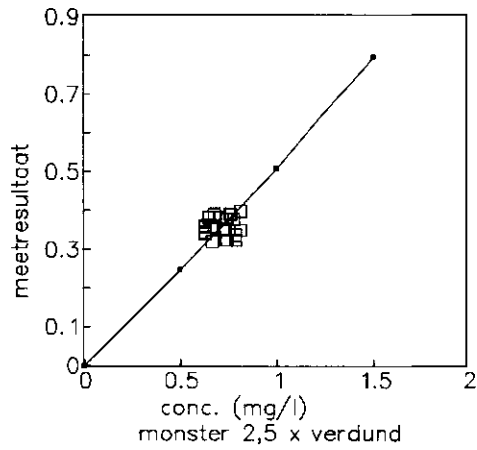


Fig. 27 FAAS-ijklijn zink
(meetresultaat is absorptie)

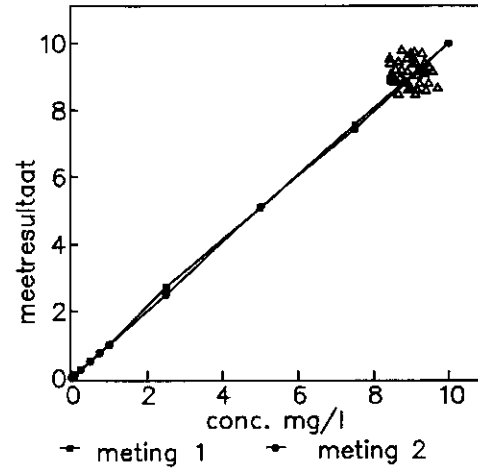


Fig. 28 ICP-AES-ijklijn zink
(meetresultaat in mg/l)

3 Invloed inweeg op resultaten

Volgens het NEN-voorschrift 6465 (NNI, 1992b) is het organisch stofgehalte een beperking van de inweeg. Er kan tot maximaal 1,0 g ingewogen worden wat bij monsters met een lage concentratie problemen geeft bij de detectie. Omdat er tevens vaak lage concentraties zware metalen worden gevonden, zou het wenselijk zijn dat de hoeveelheid inweeg groter was. Daarom is een onderzoek gedaan naar de invloed van de monstergrootte op de resultaten. Alle monsters zijn op dezelfde wijze gedestruëerd, namelijk volgens de destructie met Koningswater. De inweeg is gevarieerd van 1,0 tot 9,0 g (tot op 10 mg nauwkeurig).

3.1 Uitvoering

De in behandeling genomen monsters waren allen compostmonsters. De monsters hadden een gehalte aan organisch stof van 14%, 25%, 34,5% en 52% (dit in verband met de beperking bij NEN 6465 (NNI, 1992b)). Volgens het voorschrift mag hier maximaal 0,50 g organisch stof in bewerking worden genomen. In dit onderzoek varieerde het organisch stofgehalte dat in bewerking is genomen van ca. 0,14 g tot 4,00 g.

Alle monsters zijn behandeld zoals beschreven in NEN 6465. Er is gedestruëerd met koningswater en de enige aanpassingen van genoemde NEN was de inweeg.

Er is een hoeveelheid monster in bewerking genomen variërend van hetgeen voorgeschreven was tot 9,00 g. Dit monster is overgebracht in een destructiebuis en er zijn enige glaspapieren toegevoegd. Hierna is verdund tot ca. 50 ml met gedemineraliseerd water; er is 4 ml geconcentreerd salpeterzuur en 12 ml geconcentreerd HCl toegevoegd. Na aansluiten op een bolkoeler, in verband met het vrijkomen van schadelijke dampen, is het monster ca. 12 uur weggezet. Vervolgens is de vloeistof ca. 4,5 uur aan de kook gehouden. Na afkoelen is de bolkoeler nagespoeld met twee maal 10 ml gedemineraliseerd water. De gehele oplossing is vervolgens overgebracht in een maatkolf van 100 ml en aangevuld tot de maatstreep met demiwater. Blanco- en standaardoplossingen bevatten dezelfde zuurconcentratie als de monsteroplossingen. De analyse vond plaats met de detectietechnieken FAAS, GFAAS en ICP-AES.

De resultaten zijn weergegeven per element, onderverdeeld in percentage organisch stof. Van ieder element is de maximale concentratie berekend en deze is op 100% gesteld. Verdere resultaten zijn gerelateerd aan dit maximum en uitgedrukt in procenten van het maximum.

Bij lage inweeg wordt in een aantal gevallen nabij of onder de aantoonbaarheidsgrens gemeten. Indien onder deze limiet is gemeten, zijn de waarnemingen niet weergegeven (met name bij cadmium). Waarnemingen met een lage inweeg hebben een kleinere betrouwbaarheid. Bij de interpretatie van de gegevens is met name

gekeken naar de afname van de effectiviteit van de destructie bij een grotere inweeg. Zodra de afname meer dan 10% was, is gesteld dat de inweeg van invloed was op de effectiviteit van de destructie.

Als tolerantie is gesteld, dat de resultaten niet meer dan 10% lager mogen liggen dan de op 100% gestelde maximumwaarde. Hoewel cadmium met de ICP-AES redelijk te meten is, is het toch aan te raden dit element te meten met de GFAAS-methode. In de tabellen 5 t/m 10 staat per element vermeld tussen welke grenzen de meetresultaten van een monster dat meerdere malen wordt bepaald, moet liggen. De meetresultaten zijn weergegeven in de aanhangsel 3. Het element cadmium is gemeten met de GFAAS. De overige elementen met de ICP-AES.

3.2 Invloed organisch stofgehalte op inweeg

3.2.1 14% Organisch stofgehalte

In figuur 29 A t/m F is de absolute concentratie uitgezet tegen de inweeg van compostmonsters met een organisch stofgehalte van 14%. Indien cadmium buiten beschouwing wordt gelaten, kan bij dit monster ca. 8 g monstermateriaal worden ingewogen.

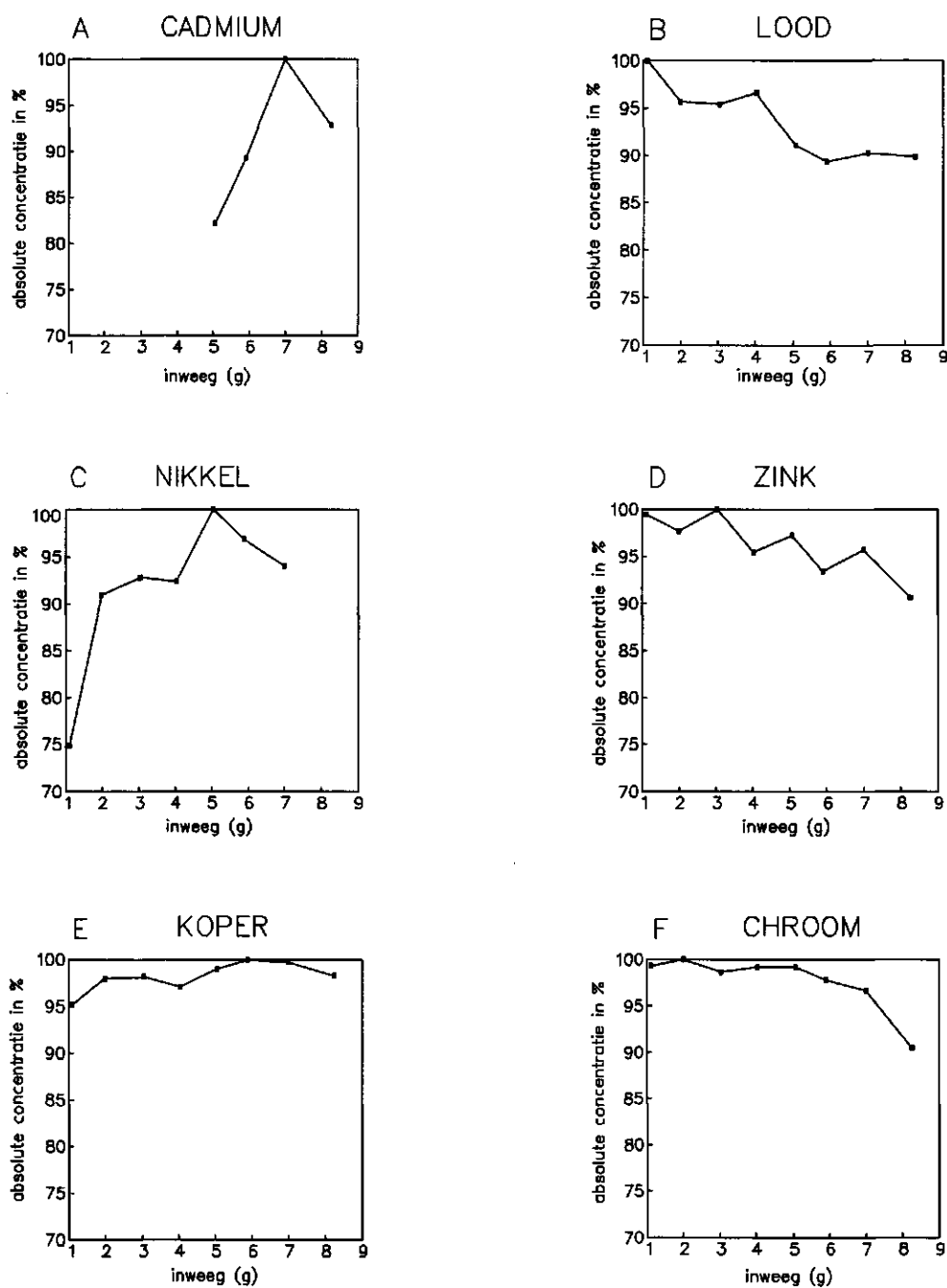


Fig. 29 Absolute concentratie van compostmonsters met organisch stofgehalte van 14%

3.2.2 25% Organisch stofgehalte

In figuur 30 A t/m F is de absolute concentratie uitgezet tegen de inweeg van compostmonsters met een organisch stofgehalte van 25%. Bij dit monster kan ca. 4 g monstermateriaal worden ingewogen. Bij hogere inweeg wordt bij de elementen nikkel, zink en chroom een te grote afwijking waargenomen.

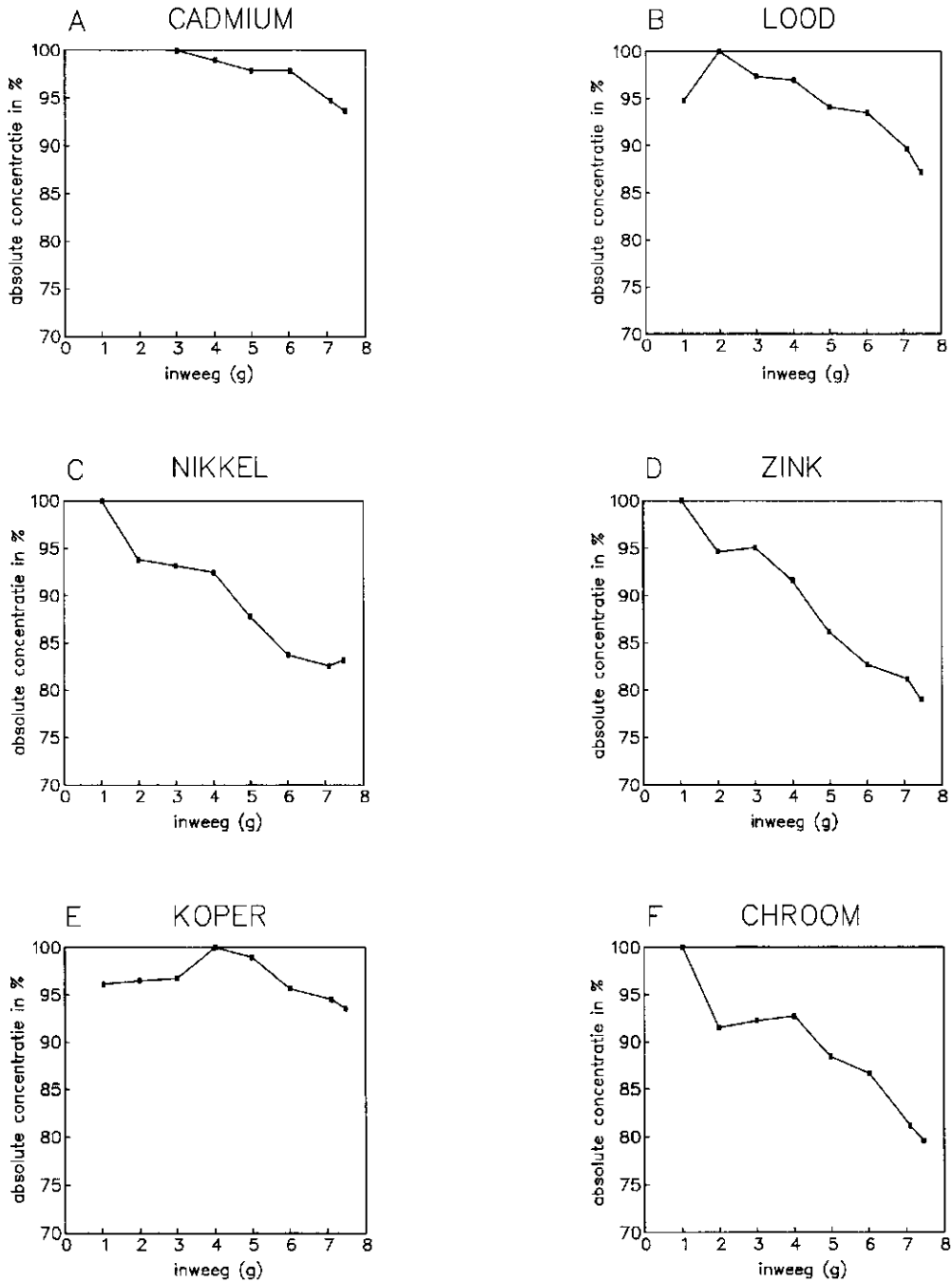


Fig. 30 Absolute concentratie van compostmonsters met een organisch stofgehalte van 25%

3.2.3 34,5% Organisch stofgehalte

In figuur 31 A t/m F is de absolute concentratie uitgezet tegen de inweeg van compostmonsters met een organisch stofgehalte van 34,5%. Bij dit monster kan ca 7 g monstermateriaal worden ingewogen. Hier zijn de elementen lood zink en chroom verantwoordelijk voor de grens aan de inweeg.

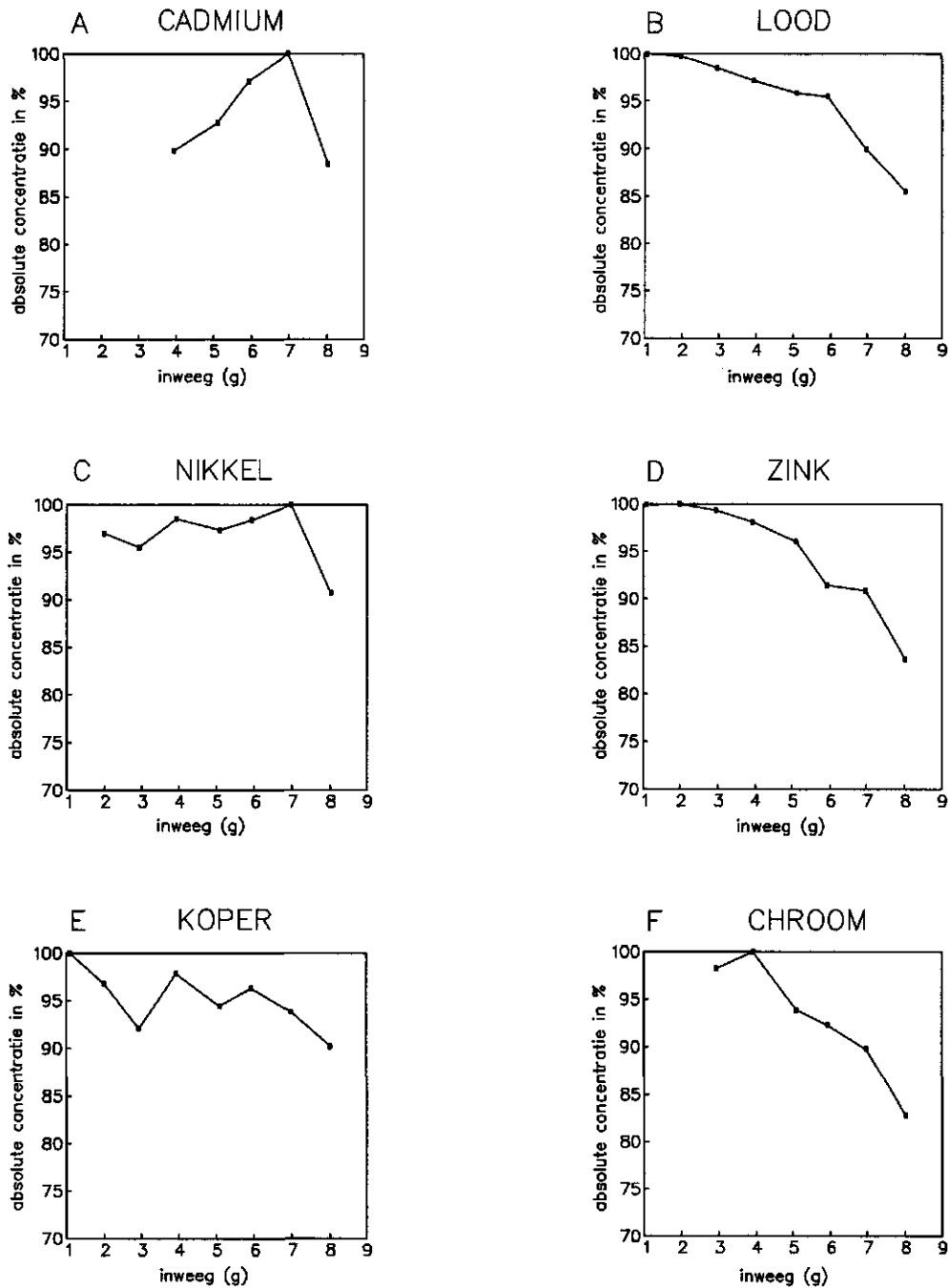


Fig. 31 Absolute concentratie van compostmonsters met een organisch stofgehalte van 34,5%

3.2.4 52% Organisch stofgehalte

In figuur 32 A t/m F is de absolute concentratie uitgezet tegen de inweeg van compostmonsters met een organisch stofgehalte van 52%. Bij dit monster kan ca 5 g monstermateriaal worden ingewogen. Zink en chroom zijn verantwoordelijk voor de overschrijding.

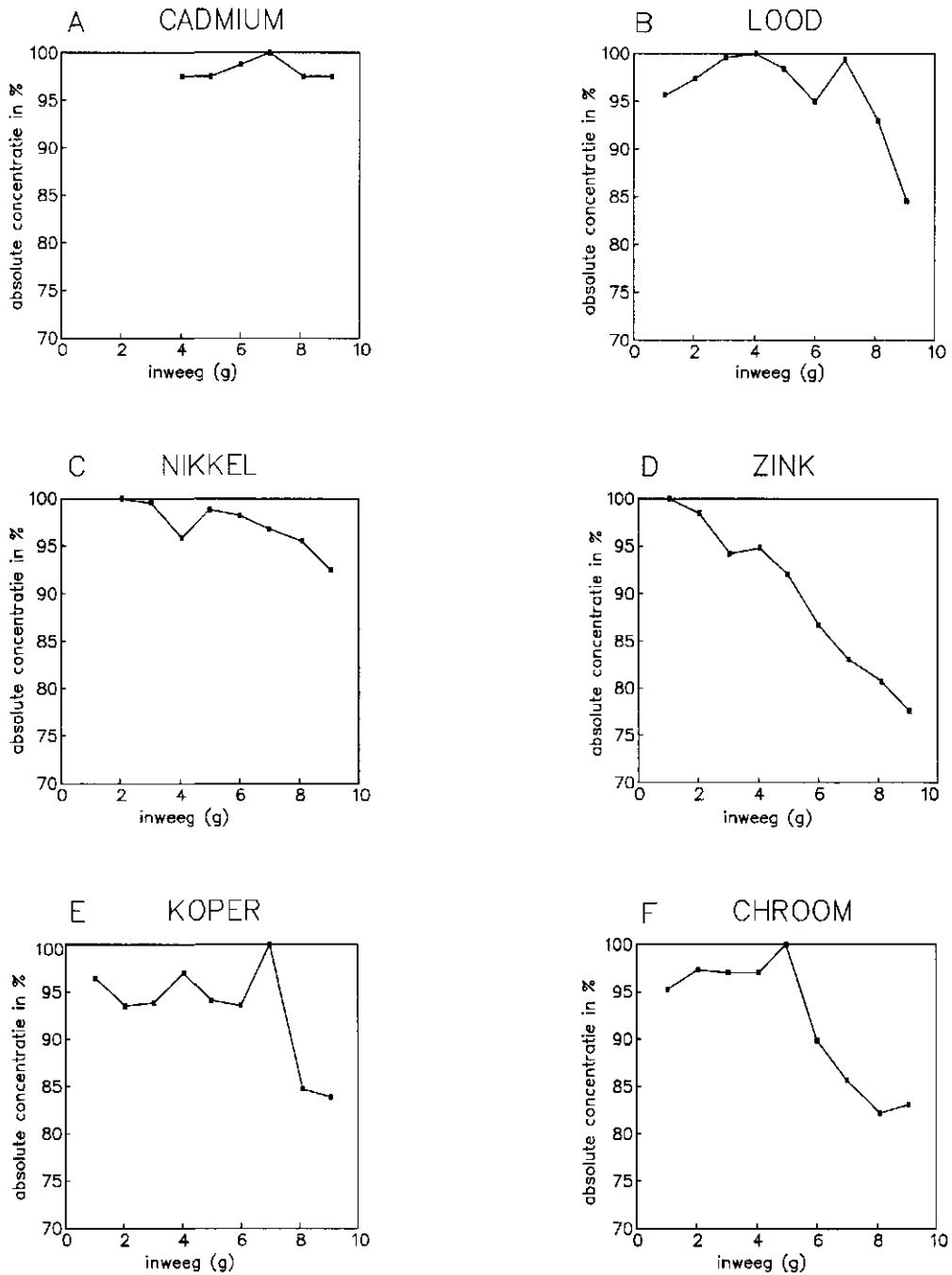


Fig. 32 Absolute concentratie van compostmonsters met een organisch stofgehalte van 52%

In tabel 11 is samengevat wat per monster en per element de maximale inweeg mag zijn. Bij het onderzoek is de maximale inweeg 7,5, 8,0 of 9,0 g geweest. Er is geen duidelijke relatie vast te stellen tussen de maximale inweeg en het organisch stofgehalte. Bij een inweeg tot 4 g vindt geen overschrijding plaats van het 10% criterium. Voor bijvoorbeeld het monster met 52% organisch stof betekent dit een verhoging van de inweeg met een factor 4 (van 1 g naar 4 g), wat resulteert in een verhoging van de aantoonbaarheidsgrens van eveneens een factor 4.

Tabel 11 Maximale inweeg (g) bij variërend organisch stofgehalte per element

	14% os	25% os	34,5% os	52% os
cadmium	8,0	7,5	7,0	9,0
lood	8,0	6,0	6,0	8,0
nikkel	8,0	4,0	8,0	9,0
zink	8,0	4,0	7,0	5,0
koper	8,5	7,5	8,0	7,0
chroom	8,0	4,0	7,0	6,0

4 Conclusie

4.1 Destructietechnieken

Met betrekking tot het onderzoek naar de invloed van de verschillende destructietechnieken op de resultaten, kan vastgesteld worden dat voor de elementen cadmium, koper en nikkel geen significant verschil bestaat tussen de resultaten gevonden na gebruik van de verschillende methoden koningswater, fleishmannzuur en HCl. Dit is echter wel het geval voor de elementen lood, zink en chroom met dien verstande dat de gevonden spreiding niet de toelaatbare afwijking overschrijden (zie tabel 8). Gebruik van de destructie met koningswater voor bepaling van alle zes metalen is mogelijk en geeft geen resultaten die meer dan het toelaatbare afwijken.

4.2 Detectietechnieken

Bij vergelijking van de ICP-AES met GFAAS en FAAS blijkt dat de meettechnieken GFAAS en FAAS voor het element cadmium geen ontoelaatbare afwijking in de resultaten te zien geeft. Dit geldt ook voor alle in dit onderzoek betrokken elementen met betrekking tot de vergelijking FAAS en ICP-AES. Dit met uitzondering van het element nikkel, maar ook hier geldt dat volgens tabel 8 de verschillen in de resultaten toelaatbaar zijn. Voor de zes genoemde elementen kan derhalve de ICP-AES-detectietechniek gebruikt worden. Bij cadmium moet dan wel gebruik gemaakt worden van de ultrasoonverstuiving.

4.3 Invloed hoeveelheid organisch stof op inweeg

Wordt dit element buiten beschouwing gelaten dan kan uit het onderzoek geconcludeerd worden dat het organisch stofgehalte wel een rol speelt bij de inweeg maar niet zodanig als het in de NEN 6465 genoemd wordt. Van een monster kan daarom een grotere hoeveelheid ingewogen worden tot een maximum van 4 g, zoals bij de destructie met zoutzuur aangeraden wordt. Voor alle elementen behalve cadmium geeft dit een verschil in resultaten tot 10% maar meestal kleiner. Deze afwijking is te verwaarlozen als dit vergeleken wordt met tabel 8. Ten gevolge van de mogelijkheid tot grotere inweeg zijn andere detectiemethoden mogelijk als vermeld in dit rapport. Dit is in dit onderzoek niet nader onderzocht aangezien in een later stadium van dit onderzoek andere detectieapparatuur is aangeschaft.

Binnen de afdeling milieuchemie van het DLO-Staring Centrum wordt anno 1995, 2 g monstermateriaal ingewogen en wordt gedetecteerd met de ICP-AES gekoppeld aan een ultrasoonverstuiver. Hierdoor wordt in een betrouwbaar meetgebied gemeten. Indien echter laatstgenoemde detectietechniek niet voorhanden is dan kan de inweeg van het monster vergroot worden.

Literatuur

NNI 1992a. *NEN 5768. Monstervoorbehandeling van grond voor de bepaling van elementen met atomaire spectrometrie. Ontsluiting met salpeterzuur en zwavelzuur.* Nederlands Normalisatie-instituut, Delft.

NNI 1992b. *NEN 6465. Water, lucht en bodem. Monstervoorbehandeling van slib, slibhoudend water, luchtstof en grond voor de bepaling van elementen met atomaire-absorbtiespectrometrie. Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur.* Nederlands Normalisatie-instituut, Delft.

Niet-gepubliceerde bronnen

Feikema, Y.D., 1990. *Metten en verwerken van gegevens in de analytische chemie, deel 1.* Fumaar. Arnhem.

Aanhangsel 1 Statistische verwerking

In de tabel van de f-toets (aanhangsel VI in NNI, 1992a) kan met behulp van het aantal vrijheidsgraden en het aantal waarnemingen de factor gevonden worden waarmee de s.e.d., standaarddeviatie, vermenigvuldigd dient te worden. De waarde die hieruit resulteert is het maximaal toelaatbare verschil voor de vaststelling of iets al dan niet significant verschilt. Is het verschil tussen de waarden vermeld onder resultaat groter, dan is er sprake van een significant verschil.

Detectiemethoden cadmium

Resultaat	FAAS	ICP-AES
	Koningswater	Koningswater
	0,911	1,062

rep. 40
s.e.d. 0,0964

Resultaat	ICP-AES	GFAAS
	Koningswater	Koningswater
	0,911	0,766

rep. 40
s.e.d. 0,0841

Vergelijking aes-icp met aes-icp-ultra

Resultaat	AES-ICP	AES-ICP-ULTRA
	0,830	0,736

rep. 88
s.e.d. 0,0470

Destructiemethoden cadmium

Resultaat	Koningswater	HCl
	GFAAS	GFAAS
	1,51	3,38

rep. 80
s.e.d. 0,739

Detectie- en destructiemethoden lood

Meetmeth	Zoutzuur	Koningswater	Fleishmannz.
	FAAS	ICP	ICP
	104,41	101,10	106,28
rep.	79		
s.e.d.	1,171		

Detectie- en destructiemethoden koper

Meetmeth	Fleishmannz.	Koningswater	Fleishmannz.
	FAAS	ICP	ICP
	70,7	73,4	72,6
rep.	79		
s.e.d.	3,66		

Detectie- en destructiemethoden nikkel

Meetmeth	Fleishmannz.	Koningswater	Fleishmannz.
	FAAS	ICP	ICP
	18,43	12,33	12,33
rep.	79		
s.e.d.	1,032		

Detectie- en destructiemethoden zink

Meetmeth	Fleishmannz.	Koningswater	Fleishmannz.
	FAAS	ICP	ICP
	259,92	255,44	264,23
rep.	79		
s.e.d.	1,812		

Detectie- en destructiemethoden chroom

Meetmeth	Fleishmannz.	Koningswater	Fleishmannz.
	FAAS	ICP	ICP
	35,91	32,71	34,67
rep.	79		
s.e.d.	0,489		

Aanhangsel 2: Meetresultaten detectietechnieken en destructiemethoden

Alle concentraties in onderstaande tabellen zijn gegeven in mg/kg op de droge stof.

Tabel A2.1 Meetresultaten Cadmium GFAAS/ICP-AES

Cadmium ICP-AES koningswater	Cadmium GFAAS koningswater	Cadmium ICP-AES zoutzuur	Cadmium GFAAS zoutzuur
0,88	0,64	1,28	0,67
0,93	0,64	1,34	0,68
0,89	0,65	1,29	0,65
0,93	0,67	1,43	0,72
0,84	0,65	1,24	0,70
0,87	0,65	1,27	0,75
0,69	0,67	1,13	0,73
1,10	0,67	1,43	0,73
1,05	0,66	1,14	0,69
0,98	0,69	1,07	0,78
0,77	0,63	0,97	0,78
1,19	0,78	1,27	0,83
0,75	0,67	0,98	0,64
0,64	0,59	0,98	0,66
1,85	1,56	1,87	1,72
1,53	0,62	1,01	0,73
2,18	1,66	2,20	1,80
2,05	1,64	2,12	1,99
1,12	1,01	1,17	1,12
1,22	0,85	1,30	0,94
0,55	0,65	0,75	0,72
0,52	0,62	0,66	0,71
0,31	0,63	0,45	0,69
0,72	0,57	0,79	0,55
0,56	0,57	0,60	0,55
0,53	0,63	0,66	0,59
0,67	0,63	0,72	0,65
0,78	0,62	0,87	0,59
0,66	0,63	0,69	0,60
0,59	0,60	0,65	0,65
1,89	1,55	1,99	1,67
0,49	0,60	0,69	0,67
0,57	0,60	0,67	0,67
0,66	0,61	0,69	0,65
0,64	0,65	0,79	0,76
0,38	0,59	0,63	0,67
0,66	0,65	0,76	0,68
0,95	0,88	1,01	0,91
0,98	0,86	0,99	0,93
0,89	0,90	0,93	0,99

Tabel A2.2 Meetresultaten Cadmium FAAS/ICP-AES

Cadmium FAAS koningswater	Cadmium ICP-AES koningswater	Cadmium FAAS koningswater	Cadmium ICP-AES koningswater
5,11	4,72	0,77	0,75
3,96	5,31	0,86	0,03
3,90	5,38	1,11	0,13
1,74	1,46	0,69	0,45
15,81	14,56	1,00	0,00
17,95	16,68	0,96	0,19
1,23	1,81	0,77	1,06
1,20	1,56	0,74	0,99
2,21	1,56	0,82	0,90
3,77	8,22	0,29	0,29
1,55	1,56		
2,21	2,06		
1,41	1,48		
1,78	1,63		
0,52	0,53		
0,52	0,54		
1,93	1,47		
2,34	2,31		
1,55	1,64		
3,23	7,62		
0,50	0,33		
0,00	0,00		
0,26	0,00		
0,81	0,35		
0,47	0,15		
0,42	0,21		
0,35	0,14		
0,00	0,00		
1,11	21,05		
0,32	0,46		
0,14	0,00		
0,09	0,00		
0,37	0,25		
1,51	19,28		
2,02	21,85		
2,09	15,19		
5,01	23,49		
3,33	18,93		
0,25	0,00		
0,09	0,00		
1,00	0,27		
0,43	0,56		
1,04	0,29		

Tabel A2.3 Meetresultaten Lood FAAS/ICP-AES

Lood FAAS zoutzuur	Lood ICP-AES zoutzuur	Lood ICP-AES koningswater
90	92	75
77	78	74
76	80	72
73	74	69
91	90	94
95	96	93
343	359	338
88	87	90
88	78	87
91	93	85
79	77	87
83	82	92
133	140	129
38	38	40
46	46	41
70	73	63
52	48	55
52	52	51
47	45	49
549	559	529
102	100	116
79	75	81
1	1	3
74	75	71
77	75	79
86	85	88
99	95	101
27	25	26
72	70	61
87	85	86
67	65	78
15	15	17
30	30	31
1	1	1
83	85	68
59	60	44
40	40	45
63	65	67
33	35	38
550	555	557
147	145	161
80	80	64

Lood FAAS zoutzuur	Lood ICP-AES zoutzuur	Lood ICP-AES koningswater
60	66	65
86	88	81
57	56	56
66	68	55
150	155	147
222	225	226
155	155	159
129	144	95
70	71	61
51	51	49
72	73	66
36	41	36
46	46	42
56	85	35
42	49	40
546	551	521
550	145	161
80	80	64
66	66	65
71	75	70
86	88	81
57	56	56
66	68	55
150	155	147
222	225	226
155	155	159
129	144	95
70	71	61
51	51	49
72	73	66
36	41	36
46	46	42
56	85	35
42	49	40
546	551	521
43	41	41

Tabel A2.4 Meetresultaten Koper FAAS/ICP-AES

Koper FAAS fleishmannzuur	Koper ICP-AES fleishmannzuur	Koper ICP-AES koningswater
21	23	19
33	36	31
66	67	65
29	26	31
19	20	19
36	36	37
141	138	145
29	25	32
26	24	29
32	31	33
23	23	22
26	22	28
39	40	37
21	20	21
30	27	32
21	20	22
32	28	35
32	30	34
223	213	232
198	215	181
29	27	30
19	23	16
1	1	0
32	31	32
33	35	31
23	25	20
27	27	27
21	21	22
35	33	37
2	2	2
30	26	33
4	1	6
7	6	8
3	1	5
47	51	43
18	12	24
17	13	21
23	17	29
23	14	31
207	196	218
38	41	34
35	36	34
30	30	30

Koper FAAS fleishmannzuur	Koper ICP-AES fleishmannzuur	Koper ICP-AES koningswater
33	30	35
26	25	27
29	29	28
29	32	25
186	182	190
82	88	75
91	96	87
28	31	26
39	37	41
30	30	27
27	27	32
37	24	29
38	41	33
36	37	38
36	33	40
196	204	188
621	607	631
476	422	394
221	212	229
252	240	219
411	399	464
208	190	193
275	264	213
22	20	24
25	23	26
177	176	148
38	29	36
45	36	36
34	31	38
64	49	46
52	41	40
35	30	31
30	26	27
26	21	25
50	46	39
205	189	203

Tabel A2.5 Meetresultaten Nikkel FAAS/ICP-AES

Nikkel FAAS fleishmannzuur	Nikkel ICP-AES koningswater	Nikkel ICP-AES fleishmannzuur
6,4	5,8	6,9
12,4	11,6	12,9
6,4	6,0	6,7
5,4	5,1	5,8
5,4	4,8	5,9
6,4	5,9	6,8
21,4	21,1	21,6
7,4	6,6	7,2
8,4	8,1	8,8
8,4	8,1	8,9
20,4	20,5	20,6
7,4	7,1	7,8
9,4	9,0	9,7
7,4	7,5	7,9
8,4	8,3	8,7
8,4	8,3	9,0
7,4	6,5	7,7
9,5	8,9	9,0
12,1	11,8	13,5
21,4	20,8	22,0
20,7	20,3	20,9
7,0	6,4	7,5
1,1	1,1	1,1
9,5	9,1	10,0
8,1	8,3	8,0
7,5	7,4	8,0
8,5	7,4	10,1
6,0	5,2	7,5
7,6	8,3	7,5
1,1	0,5	1,5
5,6	5,0	6,0
7,0	5,7	7,1
10,1	9,6	9,8
1,0	1,0	1,0
17,0	16,2	17,9
9,0	8,8	9,4
10,0	8,0	11,5
11,0	9,9	12,3
6,0	5,9	5,8
23,1	20,8	24,7
8,1	8,5	8,1
8,0	8,0	7,7
7,5	7,2	7,8

Nikkel FAAS fleishmannzuur	Nikkel ICP-AES koningswater	Nikkel ICP-AES fleishmannzuur
10,0	9,9	10,3
6,5	7,5	6,5
9,0	8,4	9,8
17,0	17,5	17,4
31,1	29,5	32,4
15,9	15,9	15,7
24,4	24,9	23,7
9,5	9,5	8,8
7,5	7,0	8,1
7,5	7,2	7,5
10,0	7,9	11,5
6,6	6,8	5,9
10,1	8,9	11,0
9,1	8,1	10,3
7,9	7,8	6,6
24,6	23,8	24,9
76,5	41,6	33,1
68,0	39,8	43,8
55,5	29,4	27,5
56,5	33,8	34,4
57,5	32,4	36,2
75,5	46,2	49,6
44,5	15,0	23,5
30,0	5,9	6,3
29,0	6,8	3,6
36,0	7,1	10,4
34,5	8,5	9,5
37,5	12,5	16,0
34,5	9,7	10,1
34,5	9,1	11,6
33,0	5,9	7,8
29,0	5,1	5,9
32,5	9,6	10,1
29,0	7,0	7,6
26,0	8,2	9,9
26,0	25,0	35,7

Tabel A2.6 Meetresultaten Zink FAAS/ICP-AES

Zink FAAS fleishmannzuur	Zink ICP-AES koningswater	Zink ICP-AES fleishmannzuur
127	121	132
208	192	223
125	115	134
101	95	107
93	82	104
138	136	141
526	493	558
136	134	138
154	140	168
164	156	171
118	114	123
135	131	138
176	174	177
473	464	481
337	307	368
86	77	95
261	258	264
254	250	257
590	581	599
648	606	689
227	206	247
122	107	137
5	5	5
160	155	165
153	141	164
149	138	159
163	156	169
122	107	137
211	209	212
813	795	831
162	160	163
145	141	149
173	169	176
9	1	17
201	203	199
145	139	150
115	111	120
176	173	180
139	140	138
650	654	646
193	202	184
179	202	154
160	163	157

Zink FAAS fleishmannzuur	Zink ICP-AES koningswater	Zink ICP-AES fleishmannzuur
145	148	142
173	168	177
158	165	151
166	169	162
504	477	531
328	345	310
306	321	291
212	210	215
190	186	193
176	168	184
177	176	179
142	128	156
209	202	216
182	177	186
171	166	176
749	751	747
736	727	737
819	809	829
714	702	728
936	932	932
709	714	719
450	462	406
414	404	407
99	82	101
99	82	101
266	252	277
125	149	120
145	155	131
133	134	151
155	167	146
155	160	142
99	95	109
120	120	115
120	120	115
144	143	145
715	711	721

Tabel A2.7 Meetresultaten Chroom FAAS/ICP-AES

Chroom FAAS fleishmannzuur	Chroom ICP-AES koningswater	Chroom ICP-AES fleishmannzuur
21	20	22
36	35	37
22	21	23
19	17	19
16	14	16
19	19	20
43	43	44
25	26	27
28	26	28
33	32	34
33	30	31
27	26	28
28	27	29
21	21	22
35	35	36
33	33	34
39	38	40
37	37	38
51	50	52
50	49	51
29	28	30
22	21	17
9	9	10
44	44	45
61	59	64
27	24	30
30	28	31
27	26	27
37	36	37
1	1	1
21	23	19
7	6	7
21	20	22
1	1	1
39	40	38
46	46	46
31	29	31
28	27	29
23	22	24
47	43	50
35	35	35
21	20	21
20	20	20

Chroom FAAS fleishmannzuur	Chroom ICP-AES koningswater	Chroom ICP-AES fleishmannzuur
33	31	35
23	23	23
30	23	26
25	22	27
67	62	71
31	29	32
45	44	45
32	31	32
19	19	19
20	19	21
23	23	23
21	19	23
29	28	30
27	26	29
27	26	27
46	45	48
108	77	84
87	66	72
73	66	68
92	92	94
66	64	62
103	82	95
54	46	50
29	29	29
35	31	33
17	17	16
37	26	29
40	28	31
44	35	40
27	21	21
59	44	46
49	42	43
31	26	28
25	22	23
28	25	27
50	62	65

Tabel A2.8 Meetresultaten Cadmium ICP-AES/ICP-AES-ultra

Cadmium ICP-AES koningswater	Cadmium ICP-AES-ultra koningswater
0,47	0,26
0,44	0,28
0,59	0,31
0,59	0,32
0,58	0,34
0,58	0,34
0,59	0,37
0,58	0,38
0,59	0,39
0,69	0,40
0,69	0,41
0,68	0,42
0,61	0,47
0,61	0,55
0,52	0,55
0,64	0,57
0,72	0,57
0,64	0,58
0,69	0,58
0,66	0,58
0,63	0,58
0,54	0,58
0,78	0,59
1,58	0,59
0,82	0,59
0,77	0,62
0,68	0,63
0,88	0,64
0,69	0,64
0,82	0,64
0,69	0,64
0,69	0,65
0,69	0,65
0,72	0,65
0,69	0,67
0,69	0,67
0,89	0,67
0,68	0,68
0,78	0,69
0,92	0,69
0,75	0,69
0,67	0,69
0,70	0,69
0,80	0,71

Cadmium ICP-AES koningswater	Cadmium ICP-AES-ultra koningswater
0,75	0,71
0,67	0,71
0,76	0,71
0,75	0,72
0,78	0,72
0,77	0,72
0,77	0,72
0,82	0,73
0,81	0,73
0,69	0,73
0,81	0,74
0,79	0,75
0,83	0,75
0,71	0,75
0,79	0,75
0,81	0,75
0,90	0,76
0,78	0,77
0,84	0,77
0,92	0,78
0,89	0,79
0,86	0,79
0,95	0,80
0,90	0,81
0,86	0,81
0,95	0,81
0,88	0,81
0,87	0,82
0,90	0,83
0,82	0,83
0,87	0,84
0,92	0,87
0,89	0,87
0,91	0,88
0,93	0,88
0,92	0,89
1,23	1,32
1,21	1,33
1,54	1,55
1,68	1,71
2,09	2,06
2,09	2,13
1,63	1,66

Aanhangsel 3: Meetresultaten onderzoek monstergrootte

Bij vermelding van < DL wordt bedoeld kleiner als de detectielimiet, en het resultaat is verder niet meegenomen in de berekeningen.

Tabel A3.1 Inweeggegevens en resultaten van monster met organisch stofgehalte van 14%

Inweeg (g)	Absorbtie Cd	Conc. Cd	Absorbtie Cr	Conc. Cr	Absorbtie Cu	Conc. Cu
1,1	< DL		0,24	10,86	0,28	12,73
2	< DL		0,44	10,94	0,52	13,1
3,04	< DL		0,66	10,79	0,8	13,12
4,04	< DL		0,88	10,85	1,05	12,98
5,05	0,05	0,46	1,09	10,85	1,34	13,23
5,89	0,06	0,5	1,26	10,7	1,58	13,37
7	0,08	0,56	1,48	10,58	1,86	13,33
8,26	0,09	0,52	1,64	9,9	2,17	13,14

Inweeg (g)	Absorbtie Pb	Conc. Pb	Absorbtie Zn	Conc. Zn	Absorbtie Ni	Conc. Ni
1,1	1,94	88,62	1,61	73,37	< DL	
2	3,39	84,76	2,88	72,06	0,15	3,64
3,04	5,14	84,52	4,49	73,78	0,27	4,42
4,04	6,92	85,62	5,69	70,4	0,36	4,51
5,05	8,15	80,72	7,24	71,73	0,45	4,49
5,89	9,33	79,16	8,12	68,9	0,57	4,86
7	11,19	79,98	9,88	70,63	0,66	4,71
8,26	13,16	79,61	11,05	66,85	0,76	4,57

Tabel A3.2 Inweegevens en resultaten van monster met organisch-stofgehalte van 25%

Inweeg (g)	Absorbtie Cd	Conc. Cd	Absorbtie Cr	conc. Cr	Absorbtie Cu	Conc. Cu
1,03	< DL		0,56	27,24	0,75	36,49
1,99	< DL		0,99	24,92	1,46	36,63
3	0,06	0,94	1,51	25,13	2,2	36,72
4	0,07	0,93	2,02	25,26	3,04	37,96
4,99	0,09	0,92	2,4	24,09	3,75	37,57
6,02	0,11	0,92	2,84	23,61	4,37	36,31
7,1	0,13	0,89	3,14	22,12	5,1	35,88
7,47	0,13	0,88	3,24	21,69	5,31	35,52

Inweeg (g)	Absorbtie Pb	Conc. Pb	Absorbtie Zn	Conc. Zn	Absorbtie Ni	Conc. Ni
1,03	1,83	88,69	2,96	143,64	0,22	10,85
1,99	3,73	93,59	5,41	135,93	0,41	10,18
3	5,47	91,1	8,19	136,52	0,61	10,11
4	7,26	90,76	10,52	131,53	0,8	10,03
4,99	8,79	88,04	12,35	123,75	0,95	9,53
6,02	10,53	87,46	14,3	118,77	1,09	9,09
7,1	11,92	83,94	16,55	116,55	1,27	8,96
7,47	12,19	81,59	16,95	113,45	1,35	9,03

Tabel A3.3 Inweeggevens en resultaten van monster met organisch-stofgehalte van 34.5%

Inweeg (g)	Absorbtie Cd	Conc. Cd	Absorbtie Cr	Conc. Cr	Absorbtie Cu	Conc. Cu
1,09	< DL		< DL		0,67	30,7
1,99	< DL		< DL		1,18	29,72
2,94	< DL		1,35		1,66	28,28
3,93	0,05	0,62	1,83	23,3	2,36	30,04
5,1	0,07	0,64	2,23	21,87	2,96	28,99
5,93	0,08	0,67	2,55	21,5	3,51	29,57
6,98	0,1	0,69	2,92	20,91	4,02	28,81
8,02	0,1	0,61	3,1	19,29	4,44	27,69

Inweeg (g)	Absorbtie Pb	Conc. Pb	Absorbtie Zn	Conc. Zn	Absorbtie Ni	Conc. Ni
1,09	1,53	70,01	2,41	110,43	< DL	
1,99	2,77	69,86	4,39	110,51	0,36	9,07
2,94	4,06	68,97	6,46	109,8	0,53	8,93
3,93	5,35	68,02	8,52	108,38	0,72	9,21
5,1	6,85	67,12	10,83	106,13	0,93	9,1
5,93	7,93	66,87	11,98	101,01	1,09	9,2
6,98	8,79	62,98	14,01	100,38	1,31	9,35
8,02	9,61	59,88	14,83	92,44	1,36	8,48

Tabel A3.4 Inweeggevens en resultaten van monster met organisch-stofgehalte van 52%

Inweeg (g)	Absorbtie Cd	Conc. Cd	Absorbtie Cr	Conc. Cr	Absorbtie Cu	Conc. Cu
1,02	< DL		0,3	14,69	0,83	40,74
2,05	< DL		0,61	15,01	1,62	39,48
3,04	< DL		0,91	14,96	2,41	39,62
4,04	0,06	0,78	1,21	14,96	3,31	40,97
4,99	0,08	0,78	1,54	15,42	3,97	39,73
6,01	0,09	0,79	1,67	13,86	4,75	39,5
7	0,11	0,8	1,85	13,21	5,91	42,22
8,1	0,13	0,78	2,05	12,67	5,79	35,78
9,06	0,14	0,78	2,32	12,81	6,42	35,41

Inweeg (g)	Absorbtie Pb	Conc. Pb	Absorbtie Zn	Conc. Zn	Absorbtie Ni	Conc. Ni
1,02	1,09	53,48	2,22	109,38	< DL	
2,05	2,23	54,43	4,41	107,69	0,44	10,64
3,04	3,38	55,66	6,25	103,01	0,64	10,59
4,04	4,51	55,9	8,37	103,69	0,82	10,2
4,99	5,49	55,02	10,06	100,71	1,05	10,51
6,01	6,38	53,08	11,4	94,85	1,26	10,45
7	7,78	55,53	12,72	90,86	1,44	10,3
8,1	8,42	51,99	14,3	88,32	1,64	10,16
9,06	8,57	47,29	15,37	84,84	1,78	9,84