

Instituut voor Veevoedingsonderzoek "Hoorn"

De herhaalbaarheid van de bepaling van het ijzer- en koper-
gehalte in kunstmelkpoeder en kalvermest met behulp van de
atomaire absorptie

K. Vreman en J. Pel

1. Inleiding.

In het algemeen kan men bij de bepaling van een gehalte vele foutenbronnen of variatiebronnen aanwijzen (1, 3).

Het gaat te ver om hier bij de bepaling van de herhaalbaarheid van het meten van het ijzer- en kopergehalte met behulp van atomaire absorptie alle mogelijke bronnen van fouten in detail op te sommen. Slechts drie belangrijke foutenbronnen worden bij wijze van voorbeeld genoemd, t.w.:

a. de fout, die gemaakt wordt bij de monsterneming.

b. de fout, die bij de voorbereidingen tot het meten met de atoomabsorptievlamspectrofotometer wordt gemaakt (de ontsluiting van de monsters tesamen met alle andere voorbereidende handelingen tot het meten).

c. de fout, die bij het meten met het apparaat wordt gemaakt (dit is hoofdzakelijk de fout, die aan de apparatuur kleeft: de opzuiging van het monster, de verstuiving ervan, waarbij slechts een klein deel in de vlam terecht komt en tenslotte het voorkomen van fysische-, chemische- en spectrale interferenties).

Bij de bepaling van ijzer- en koperbalansen komt het voor, dat de ijzer- en kopergehaltes van o.a. kunstmelkpoeder en kalvermest op verschillende dagen worden bepaald.

Uit voorbereidend onderzoek bleek, dat de bepaling van het ijzer- en kopergehalte van één en dezelfde oplossing op verschillende dagen een grote spreiding tussen dagen vertoonde (kunstmelkpoeder: 24% bij een gehalte van 17 mg ijzer per kg droge stof en 7% bij een gehalte van 20 mg koper per kg droge stof; kalvermest: 9% bij een gehalte van 900 mg ijzer per kg droge stof en 3% bij een gehalte van 350 mg koper per kg droge stof).

Het vermoeden ontstond, dat naast een ongunstig meetgebied, het niet goed reproduceerbaar kunnen instellen van het gebruikte apparaat, Techtron AA-100, een oorzaak is van de grote variatie tussen dagen. Het apparaat, Techtron model AA-5 bezit in dit opzicht veel betere eigenschappen (4).

Daarom werd besloten hierover enige gegevens te verzamelen door de grootte van de stochastische fout, die hierboven onder c is aangeduid, vast te stellen.

2. Methode.

Teneinde de stochastische fout, die bij het meten met het apparaat wordt gemaakt, te bepalen, dient de meting van het ijzer- en kopergehalte in één en dezelfde oplossing een aantal keren te worden herhaald.

De meting werd niet alleen verricht met het apparaat AA-100, maar ook met de AA-5.

Ten behoeve van de vergelijking van beide apparaten werden twee verschillende soorten organisch materiaal ontsloten, t.w. kunstmelkpoeder met een vrij laag ijzer- en kopergehalte en kalvermest met een veel hoger ijzer- en kopergehalte (zie inleiding).

De ontsluiting geschiedde door middel van verassing in een moffeloven bij ongeveer 550 °C.

Van elk soort materiaal werd zoveel oplossing gemaakt, dat de meting van één element met één apparaat minstens 30 maal herhaald kon worden, d.w.z. minstens 120 maal kunnen meten voor beide elementen (ijzer en koper) met beide apparaten.

De meting van één gehalte in één en dezelfde oplossing met één apparaat op één dag werd in drievoud verricht. Dit werd op 10 achtereenvolgende werkdagen herhaald.

De standaardoplossingen waren telkens na drie dagen verbruikt en moesten dus opnieuw worden gemaakt.

3. Resultaten.

De resultaten van deze vergelijking zijn weergegeven in tabel 1. De spreidingen moeten worden geïnterpreteerd als relatieve standaardafwijkingen, d.w.z. de berekende absolute standaardafwijkingen zijn uitgedrukt als percentages van het gemiddelde gehalte.

Voor het ijzergehalte van kunstmelkpoeder en kalvermest varieert de spreiding tussen dagen van 4 tot 6,2%. Er is in dit opzicht geen groot verschil tussen kunstmelkpoeder en kalvermest en tussen de beide apparaten aan te wijzen.

De spreiding binnen dagen ligt veel lager dan die tussen dagen en varieert van 0,7% tot 1,3%.

Dezelfde soort resultaten liggen voor het kopergehalte van kunstmelkpoeder en kalvermest nog gunstiger.

De gemiddelden en de absolute spreidingen van één soort gehalte van één soort organisch materiaal zijn getoest voor homogeniteit.

Voor de gemiddelden werd de t-toets en voor de standaardafwijkingen werd de F-toets gebruikt.

De verschillen in spreiding tussen de apparaten zijn in de meeste gevallen niet significant. Uitzonderingen zijn, dat bij ijzer 1,3 significant groter is dan 0,6 en dat bij koper 4,3 significant groter is dan 1,7; $P < 0,01$ (zie tabel 1!).

De spreiding binnen dagen is in het algemeen significant kleiner dan de spreiding tussen dagen ($P < 0,01$). Voor de bepaling van het kopergehalte van kalvermest met de AA-5 gaat dit echter niet op.

De verschillen tussen de gemiddelden van beide apparaten zijn in de meeste gevallen significant ($P < 0,01$), behalve in het geval van het kopergehalte van kalvermest.

Uit tabel 2 volgt, dat er voor de bepaling van ijzer nagenoeg geen verschil is in gevoeligheid tussen beide apparaten.

Voor de bepaling van koper valt dit anders uit. In dit geval is de AA-100 (dat is de eenvoudigste uitvoering!) aanzienlijk gevoeliger (ongeveer een factor 1,7). Het is moeilijk te aanvaarden, dat dit een weerspiegeling is van de kwaliteit van het apparaat. De meetomstandigheden voor de AA-5 waren vermoedelijk niet geheel optimaal. Onder andere de verstuiver dient zeer kritisch ingesteld te zijn. De gegevens hieromtrent uit het instructieboekje mogen niet klakkeloos worden toegepast.

Voor elk element dienen de optimale meetcondities experimenteel te worden vastgesteld.

4. Conclusies.

Het vermoeden, dat de atoomabsorptievlamspectrofotometer Techtron - model AA-5 voor het bepalen van het ijzer- en kopergehalte van kunstmelkpoeder en kalvermest veel geschikter is dan dezelfde soort meter, model AA-100, wordt door het hierboven beschreven vergelijkend onderzoek niet uitdrukkelijk bevestigd.

Het apparaat AA-5 was nieuw en nog maar korte tijd in gebruik. De optimale meetomstandigheden voor ijzer en koper waren derhalve nog niet exact vastgesteld.

Duidelijk bleek, dat de AA-5 veel stabielere is dan de AA-100. Het absorptie- en dectiesysteem van de AA-5 zijn van betere kwaliteit dan die van de AA-100.

Bij de AA-100 is de spleetbreedte van het selectiesysteem niet te variëren (250 micrometer, zie tabel 3), terwijl dit bij de AA-5 wel

mogelijk is. Dit is voor een element als ijzer, dat een ingewikkeld spectrum bezit, zeer gunstig. Bovendien is het bij de AA-5 mogelijk het signaal 10 maal te versterken en toch met goed resultaat te meten.

Tabel 1. Vergelijking van AA-5 met AA-100, inzake het bepalen van ijzer- en kopergehalte van kunstmelkpoeder en kalvermest.

	ijzergehalte van				
	kunstmelkpoeder		kalvermest		
	AA-5	AA-100	AA-5	AA-100	
gemiddelde (mg/kg)	21	19	1106	1069	
spreading tussen dagen (9 v g)	5,8	5,6	6,2	4,0	§
spreading binnen dagen (20 v g)	1,3	0,6	0,8	0,7	§

	kopergehalte van			
	kunstmelkpoeder		kalvermest	
	AA-5	AA-100	AA-5	AA-100
gemiddelde (mg/kg)	15	14	381	383
spreading tussen dagen (9 v g)	2,2	3,8	1,7	4,3
spreading binnen dagen (20 v g)	1,0	0,9	1,1	1,0

spreadingen zijn opgegeven als percentages van het gemiddelde.

v g = vrijheidsgraden.

Tabel 2. Overzicht van de ijzer- en koperabsorptie van de standaardoplossingen (absorptie is uitgedrukt in Extinctie per gamma per ml).

<u>concentratie</u> <u>standaardop-</u> <u>lossingen (mg/1)</u>	<u>Extinctie per gamma per ml.</u>			
	<u>ijzer</u>		<u>koper</u>	
	<u>AA-5</u>	<u>AA-100</u>	<u>AA-5</u>	<u>AA-100</u>
0,5	0,0480	0,0498	0,0672	0,1110
1,0	0,0475	0,0506	0,0672	0,1123
1,5	0,0469	0,0505	0,0672	0,1120
2,0	0,0466	0,0502	0,0668	0,1120
2,5	0,0459	0,0492	0,0668	0,1111
3,0	0,0455	0,0491	0,0667	0,1106
3,5	0,0444	0,0481	0,0659	0,1090
4,0	0,0443	0,0478	0,0664	0,1092
4,5	0,0438	0,0469	0,0657	0,1080
5,0	0,0460	0,0466	0,0658	0,1075

Tabel 3. Meetomstandigheden.

	<u>ijzer</u>		<u>koper</u>		
	<u>AA-5</u> ¹⁾	<u>AA-100</u> ¹⁾	<u>AA-5</u>	<u>AA-100</u>	
stroomsterkte lamp	8	4	4	4	<u>mA</u>
branderhoogte	8-10	7-8	8-10	7-8	-
lucht	20	20	20	20	p.s.i.
acetyleen	3-3,5	3,5-4,0	3-3,5	3,5-4,0	stand rotame
spleetbreedte	50	250	100	250	($\text{m} \times 10^{-6}$)
golflengte	2483	2483	3247	3247	A°

¹⁾ Beide apparaten waren uitgerust met een digitale indicator (read-out)!

Literatuur.

1. VERMEULEN, F.H.B., De nauwkeurigheid van de bepaling van het kaligehalte in grondmonsters.
TNO.-Nieuws 11(1956)524.
2. DOERFFEL, K., Beurteilung von Analysenverfahren und - ergebnissen.
Z. Analyt. Chem. 185(1962)1-98.
3. KOLTHOFF, I.M. et al., Quantitative chemical Analysis, 4-th edition,
London, The Macmillan Company, 1969, chapter 16.
4. TECHTRON PTY. Limited, Melbourne.
Instruction manual for Techtron model AA-5 Atomic
Absorption Spectrophotometer.