

Afd. Zware Metalen 1982-12-22

VERSLAG 82.108 Pr.nr. 505.0500

Onderwerp: Uitwisselingsonderzoek voor
de bepaling van cadmium in
schuimaarde.

Bijlage: 1.

Verzendlijst: directeur, sektorhoofd (2x), direktie VKA, afd. Zware
Metalen (6x), afd. Normalisatie (Humme), Projektbeheer,
Projektleider (V.d. Veen), Buizer, mw Werdmuller,
Huybregts (IRS).

Project: Ontwikkeling methoden voor het aantonen en bepalen van
diverse zware metalen en spoorelementen.

Onderwerp: Uitwisselingsonderzoek voor de bepaling van cadmium in
schuimaarde.

Bijlage: 1

Doel:

In het kader van een uitwisselingsonderzoek tussen het RIKILT en het IRS nagaan of verschillende methoden van onderzoek voor de bepaling van cadmium in schuimaarde vergelijkbare resultaten opleveren.

Samenvatting:

In een uitwisselingsonderzoek tussen het RIKILT en het IRS (Instituut voor Rationele Suikerproductie) betreffende de bepaling van cadmium in schuimaarde zijn drie verschillende ontsluitingsmethoden met elkaar vergeleken, waarbij de metingen uitgevoerd zijn met behulp van vlam-AAS, electrothermische-AAS en voltammetrie.

Conclusie:

De analyseresultaten van het uitwisselingsonderzoek betreffende cadmium in schuimaarde stemmen goed met elkaar overeen. De variatiecoëfficiënt tussen de analyses, uitgevoerd volgens de gebruikte methoden, bedraagt slechts 7,5%.

De voorkeur gaat uit naar een ontsluiting via een extraktie met behulp van zoutzuur, gevolgd door meting met behulp van vlam-AAS.

Verantwoordelijk: drs N.G. van der Veen 

Medewerkers/Samenstellers: drs N.G. van der Veen, mw Berghmans-Van Megen,
mw A.M.G. Betteray-Kortekaas, mw J.P.C. Hovens

Projectleider: drs N.G. van der Veen 

Statistisch medewerker: mw G.A. Werdmuller

1. Inleiding

Bij teelt van onder andere suikerbieten wordt schuimaarde als kalkmeststof gebruikt. Deze schuimaarde wordt slechts periodiek (in het algemeen eens in de 8 jaar) in hoeveelheden van circa 20 ton per ha aan de grond toegediend.

Het toxische element cadmium komt zowel voor in de grond als in schuimaarde. In verband met een mogelijke opname van cadmium door suikerbieten geteeld op met schuimaarde behandelde grond bestond er de behoefte om via een uitwisselingsonderzoek tussen RIKILT en IRS resultaten, verkregen met verschillende analysemethoden, met elkaar te vergelijken.

Gedroogde schuimaarde bevat circa 60% CaCO_3 . Calcium kan de bepaling van cadmium storen, met name als gebruik gemaakt wordt van een AAS-methode. Om deze invloed na te gaan is gekozen voor verschillende meetmethoden, terwijl het RIKILT tevens verschillende ontsluitingsmethoden heeft toegepast.

Wat de bepaling in suikerbieten betreft is reeds een uitwisselingsonderzoek tussen het RIKILT en het IRS uitgevoerd. Hieruit bleek dat de gehalten van cadmium en lood in suikerbietenpulp gevonden door beide instituten niet significant van elkaar verschillend waren (1).

2. Experimenteel gedeelte

De monsters werden ingezonden door het Consulentenschap Bodemaangelegenheden in de Landbouw.

2.1 Bepaling van cadmium in schuimaarde (RIKILT-methode)

a. Extraktie met zoutzuur, meting met behulp van vlam-AAS

a.1 Extraktie met zoutzuur:

5 g monster werd in een bekerglas van 250 ml ingewogen. Na toevoeging van 25 ml gec. zoutzuur werd tot het kookpunt verwarmd. Na 30 min laten staan bij deze temperatuur werd 50 ml water toegevoegd en 15 min gekookt. Vervolgens werd ingedampt tot ca. 30 ml. Na afkoelen werd het geheel overgebracht in een maatkolf van 50 ml, aangevuld met water en gehomogeniseerd. Tenslotte werd de oplossing (die troebel is) afgefilterd over een vouwfilter (S en S 595¹/2).

a.2 Meting (Vlam-AAS):

Uit de afgefiltreerde oplossing werd 20 ml gepipetteerd in een maatkolf van 100 ml. Er werd 20 ml citraatbuffer (zie onder) en 10 ml verz. NaCl-oplossing toegevoegd. De oplossing werd op $\text{pH}=7 \pm 0,5$ gebracht met behulp van 5 N NaOH en 6 N HCl. Vervolgens werd 5 ml 1% ADPC-oplossing (ammoniumpyrolidinedithiocarbamaat) toegevoegd en na zwenken werd 10 ml MIBK (methylisobutylketon) bij de oplossing gepipetteerd.

Er werd 45 sec. geschud.

De maatkolf werd met NaCl (verz.) aangevuld, zodat de organische laag in de hals van de maatkolf zat.

Na 30 min werd de absorptie met behulp van vlam-AAS gemeten bij 228,8 nm. Het gehalte werd bepaald aan de hand van een ijklijn.

Bereiding citraatbuffer:

250 g trinatriumcitraatdihydraat, 60 g natriumwaterstofcarbonaat en 40 ml mengindicator overbrengen in een maatkolf van 1 l, aanvullen met water en homogeniseren.

Bereiding mengindicator:

1 g methylrood oplossen in 37 ml 0,1 N natronloog. Overbrengen in maatkolf van 1 l, aanvullen met water en homogeniseren (oplossing I).

1 g methylblauw overbrengen in maatkolf van 1 l, aanvullen met water en homogeniseren (oplossing II).

De mengindicator wordt samengesteld uit 3 delen van oplossing I en 2 delen van oplossing II.

b. Droge verassing, meting met vlam-AAS

b.1 Droge verassing:

5 g monster werd in een kwartskroesje afgewogen en in een moffeloven (voorzien van een kwarts binnenbekleding) gebracht. Er werd geprogrammeerd verast bij een temperatuur oplopend tot 450°C (programmeersnelheid 50°C/uur). Het monster werd gedurende 8 à 9 uur op deze temperatuur gehouden. De as werd overgebracht in een maatkolf van 50 ml onder toevoegen van 20 ml 5 N zoutzuur, waarna ca. 15 min werd gekookt.

Na afkoelen werd de maatkolf aangevuld met water en gehomogeniseerd. Tenslotte werd de oplossing (die troebel is) afgefiltreerd over een vouwfilter (S en S 595²/2).

b.2 Meting (Vlam-AAS):

Zie onder a.2.

c. Droge verassing, meting met behulp van voltammetrie.

c.1 Droge verassing:

5 g monster werd afgewogen (tot op 1 mg nauwkeurig) in een kwartskroesje. Toegevoegd werd 2,5 ml magnesiumnitraatoplossing (10 g in 100 ml water) en 2,5 ml 65% salpeterzuur. Op een kookplaat werd ingedampt tot droog. Vervolgens werd de kroes (afgedekt met kwarts deksel) in een moffeloven (voorzien van een kwarts binnenbekleding) gebracht. Er werd geprogrammeerd verast bij een temperatuur oplopend tot 450°C (programmeersnelheid 50°C/uur). Het monster werd gedurende 8 à 9 uur op deze temperatuur gehouden. Er werd met 1 ml salpeterzuur naverast. Indien nodig werd het naverassen herhaald tot de as koolstofvrij was.

Aan de verkregen as werd 0,5 ml 30% zoutzuur toegevoegd en 4,5 ml water, waarna onder eventueel verwarmen de as werd opgelost.

c.2 Meting met behulp van voltammetrie:

Met behulp van 5 ml natriumacetaat-azijnzuur buffer (102,5 g natriumacetaat, 7,5 g natriumtartraat en 102 g ijsazijn oplossen in 500 ml water en verdunnen tot 1 liter. Indien nodig pH op $4,7 \pm 0,1$ brengen met ijsazijn of ammonia 25%) werd de inhoud van het kwartskroesje overgebracht in het meetvat van de polarograaf. Indien nodig de pH op 3 à 3,5 brengen met 30% zoutzuur of 25% ammonia.

Het gehalte werd met behulp van standaardadditie voltammetrisch bepaald (heroplossingsvoltammetrie) in het traject van -0,850 tot -0,300 Volt. De halfwaardepotentialen bedroegen voor cadmium en lood respectievelijk -0,625 en -0,425 Volt.

(Gemeten werd op een polarograaf Metrohm E 506).

2.2 Bepaling van cadmium in schuimaarde (IRS-methode)

Digestie

1. Circa 1 gram schuimaarde (48 uur gedroogd bij 60°C) afwegen in een 250 ml erlenmeyer met ingeslepen stop.
2. Voorzichtig 2 ml geconc. HNO_3 toevoegen en enige tijd (circa 15 min) laten staan.
3. Nu 23 ml geconc. HNO_3 toevoegen (tegelijk de wand van de erlenmeyer schoon spoelen), mengen en de erlenmeyer gedeeltelijk afsluiten door tussen de glazen stop en de hals een omgebogen glasstaafje te plaatsen.
4. Na 24 uur nogmaals 25 ml geconc. HNO_3 toevoegen en mengen.
5. Na 24 uur 50 ml H_2O toevoegen en onder af en toe omschudden weer 24 uur laten staan.
6. Hierna 20 ml H_2O_2 -30% toevoegen, mengen en gedurende één nacht in een stoof bij 70-80°C verwarmen, en daarna 6 uur op een temperatuur van 110-120°C houden.
7. Na afkoelen de inhoud van de erlenmeyer kwantitatief overbrengen in een maatkolf van 200 ml, aanvullen met H_2O en mengen.
8. Filtreren over een S en S 598² filter, hierbij de eerste 10-15 ml filtraat weggooien.

Meting

1. In twee 50 ml maatkolfjes 20 ml van het verkregen filtraat pipetteren.
2. Aan één van de maatkolfjes 0,05 µg (microgram) Cd toevoegen.
3. De maatkolfjes aanvullen met H_2O en mengen.
4. Beide oplossingen meten t.o.v. een ijklijn die opgesteld is met behulp van standaardoplossingen met resp. 0,025, 0,050, 0,100, 0,150, 0,200 µg Cd per 50 ml in een oplossing van 6,5% HNO_3 die 0,48 mg Ca/ml bevat. (De toegevoegde hoeveelheid Ca komt overeen met een gehalte van 60% CaCO_3 in gedroogde schuimaarde.)

De metingen werden uitgevoerd met grafietovern-AAS (IL 451). Er werd gebruik gemaakt van ongecoate cuvetten. Naast metingen t.o.v. een ijklijn werden ook metingen met behulp van standaardadditie uitgevoerd.

3. Resultaten

Tabel I geeft de resultaten voor cadmium in schuimaarde bepaald door het RIKILT en het IRS.

Opgemerkt zij dat het RIKILT de schuimaardemonsters tevens op cadmium heeft onderzocht volgens een extractie met zoutzuur (zie 2.1.a.1) en meting met vlam-AAS (zie 2.1.a.2), waarbij echter de complexering met APDC voorafgegaan werd door een complexering met DDDC (diethyl-ammonium-N,N-diethyldithiocarbamaat) in chloroform, dit in verband met een mogelijke storing van calcium. DDDC vormt met vele elementen een complex, echter niet met cadmium. Cadmium gaat over in de chloroform-fase, terwijl calcium in de waterfase achterblijft.

De met deze methode verkregen resultaten waren slecht en zijn derhalve niet in dit uitwisselingsonderzoek opgenomen. Slechts 25 à 50% van de gehalten, bepaald met de overige methoden, werd gevonden met de DDDC-complexering. Om storing van calcium uit te sluiten werden enige monsters voltammetrisch op cadmium onderzocht.

4. Discussie

Uit tabel I blijkt dat de analyseresultaten goed met elkaar overeenstemmen. De spreiding is veel geringer dan bij overeenkomende ringonderzoeken doorgaans naar voren komen.

Aannemende dat systematische fouten bij de verschillende methoden afwezig zijn, (strikt genomen is hieromtrent geen uitspraak te doen omdat elke serie op één dag werd uitgevoerd) is de variatiecoëfficiënt tussen de analyses verricht volgens de vier methoden slechts 7,5% (zie bijlage). Dit betekent dat wanneer twee laboratoria volgens één van bovenstaande methoden één bepaling uitvoeren, met 95% waarschijnlijkheid het verschil tussen deze twee uitkomsten niet groter is dan $2\sqrt{2} \times 7,5 = 21\%$.

Wat de praktische uitvoerbaarheid betreft moet een onderscheid gemaakt worden tussen ontsluiting inclusief de voorbereiding van het monster tot de meting enerzijds en de meting van het monster anderzijds.

Wat de meting betreft is vlam-AAS verreweg de snelste methode.

Metingen met electrothermische-AAS en voltammetrie zijn qua tijdsduur vergelijkbaar met elkaar. De voorkeur gaat bij het RIKILT echter uit naar de voltammetrische bepaling van cadmium boven de elektrothermische-AAS bepaling.

Deze voltammetrische bepaling wordt echter bij voorkeur gebruikt bij bepaling van (extreem) lage gehalten (gewassen, dierlijke producten). Wat de ontsluiting en voorbewerking tot de meting betreft verdient de HCl-extractie de voorkeur vanwege de snelheid van de ontsluiting. Deze ontsluitingsmethode is tevens vele malen sneller dan de methode gebruikt door het IRS. Bij de HCl-extractie moet van vlam-AAS gebruik gemaakt worden, omdat eventueel aanwezige organische bestanddelen de voltammetrische bepaling kunnen storen. Een nadeel is echter de arbeidsintensieve voorbewerking (complexering en extractie) bij gebruik van vlam-AAS. Qua tijdsduur zullen methoden 2.1.a en 2.1.c elkaar derhalve weinig ontlopen.

Calcium stoort de bepaling niet wanneer na de ontsluiting van het monster gecomplexed wordt met APDC en geëxtraheerd wordt in MIBK (methode 2.1.a en 2.1.b). Evenmin stoort calcium bij de voltammetrische bepaling (methode 2.1.c) enerzijds omdat de halfwaardepotentiaal van calcium (ca. -2 Volt.) in het milieu waarin ook cadmium gemeten wordt ruimschoots buiten het in methode 2.1.c genoemde meettraject valt en anderzijds omdat met standaardadditie gemeten wordt. Het IRS heeft eveneens met standaardadditie gemeten (methode 2.2) om storingen van calcium te ondervangen. Bij rechtstreekse meting via een ijklijn werd een storing van calcium ondervangen door een extra hoeveelheid calcium aan de ijkoplossingen toe te voegen.

5. Samenvatting en conclusies

Voor de bepaling van cadmium in schuimaarde zijn drie verschillende ontsluitingsmethoden, via een uitwisselingsonderzoek tussen RIKILT en IRS met elkaar vergeleken. De metingen zijn uitgevoerd met behulp van vlam-AAS, elektrothermische-AAS en voltammetrie. De analyseresultaten stemmen goed met elkaar overeen. De variatiecoëfficiënt tussen de analyses uitgevoerd volgens de gebruikte methoden bedraagt slechts 7,5%. De voorkeur gaat uit naar een ontsluiting via een HCl-extractie, gevolgd door meting met behulp van vlam-AAS.

6. Literatuur

1. N.G. van der Veen

Uitwisselingsonderzoek voor de bepaling van lood en cadmium in suikerbietenpulp.

RIKILT-verslag 82.99, december 1982.

Tabel I Gehalten van cadmium in schuimaarde
mg/kg droog produkt.

RIKILT- nummer	RIKILT				IRS	
	HCl-extractie vlam-AAS (methode 2.1.a)	Droge verassing vlam-AAS (methode 2.1.b)	Droge verassing voltammetrie (methode 2.1.c)	gemiddelde	standaard- additie (methode 2.2)	ijklijn (methode 2.2)
303	0,41	0,37		0,39	0,48	0,48
304	0,48	0,42	0,50	0,47	0,45	0,50
305	0,44	0,46	0,46	0,45	0,40	0,43
306	0,40	0,37		0,38	0,39	0,41
307	0,88	0,84	0,79	0,84	0,83	0,89
308	0,54	0,57		0,56	0,46	0,51
309	0,63	0,61		0,62	0,58	0,66
310	0,48	0,46		0,47	0,37	0,43
311	0,58	0,52		0,55	0,58	0,62
312	0,42	0,37		0,40	0,45	0,46

Bijlage

Berekening van de variatiecoëfficiënt V:

Met behulp van de variantie-analyse werd de standaarddeviatie s_m per monster bepaald volgens

$$s_m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad \text{met } n = 4 \text{ (aantal methoden)}$$

Na "poolen" van deze s_m 's werd de variatiecoëfficiënt V bepaald volgens:

$$V = \left(\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N s_{mj}^2}{N}} / \bar{X} \right) 100\% \quad \text{met } N = 10 \text{ (aantal monsters)}$$

Hierin is $\bar{X}$ het "overall" gemiddelde, berekend volgens:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N X_{ij}}{nN}$$