

De bepaling van cadmium in plantaardige en
dierlijke produkten met behulp van grafietoven
atomaire absorptie spectrometrie



RIKILT

Bornsesteeg 45
6708 PD WAGENINGEN

Postbus 230
6700 AE WAGENINGEN



CDI

Edelhertweg 15
8219 PH LELYSTAD

Postbus 65
8200 AB LELYSTAD

Project 505.0500¹

Ontwikkeling methoden voor het aantonen en bepalen van diverse zware metalen en spoorelementen. Projectleider: W. van Delft

Project 11²

Ontwikkeling methodieken. Projectleider: A.J. Baars

Rapport 88.59 Juli 1988

DE BEPALING VAN CADMIUM IN PLANTAARDIGE EN DIERLIJKE PRODUCTEN MET
BEHULP VAN GRAFIETOVEN ATOMAIRE ABSORPTIE SPECTROMETRIE

H.J. Horstman¹, W. van Delft¹, H. van Beek², A.J. Baars², G. Vos¹,
G.A. Werdmuller¹

Afdeling: Anorganische Contaminanten¹

Afdeling: Biochemie en Toxicologie²

Goedgekeurd door: W. van Delft, A.J. Baars

¹ Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT)
Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen
Postbus 230, 6700 AE Wageningen
Telefoon 08370-19110
Telex 75180 RIKIL
Telefax 08370-17717

² Centraal Diergeneeskundig Instituut (CDI)
Edelhertweg 15, 8219 PH Lelystad
Postbus 65, 8200 AB Lelystad
Telefoon 03200-73911
Telex 40227

Copyright 1988, Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten, Centraal Diergeneeskundig Instituut.

Overname van de inhoud is toegestaan, mits met duidelijke bronvermelding.

VERZENDLIJST

INTERN:

RIKILT (13x)

CDI (10x)

EXTERN:

Agralin

De Ware(n) Chemicus

Instituut voor Bodemvruchtbaarheid

Landbouwuniversiteit, Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding, Wageningen

Bedrijfslaboratorium voor Grond- en Gewasonderzoek, Oosterbeek

Rijkskeuringsdienst van Waren, Leeuwarden

Rijkskeuringsdienst van Waren, Alkmaar

ABSTRACT

DE BEPALING VAN CADMIUM IN PLANTAARDIGE EN DIERLIJKE PRODUKTEN MET
BEHULP VAN GRAFIETOVEN-ATOMAIRE ABSORPTIE SPECTROMETRIE

DETERMINATION OF CADMIUM IN PLANT AND ANIMAL PRODUCTS WITH GRAPHITE
FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY (IN DUTCH)

Report 88.59 July 1988

H.J. Horstman¹, W. van Delft¹, H. van Beek², A.J. Baars², G. Vos¹,
G.A. Werdmuller¹.

¹ State Institute for Quality Control of Agricultural Products,
P.O. Box 230, 6700 AE Wageningen, The Netherlands

² Central Veterinary Institute, P.O. Box 65, 8200 AB Lelystad,
The Netherlands

11 tables, 23 figures, 58 references

An investigation was carried out on the determination of cadmium in plant and animal products with graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). The investigation included the study of the influence of: sample digestion (dry ashing vs. wet digestion), atomisation method (off wall vs. platform), matrix modification (none, ammoniumdihydrogenphosphate, ammoniumsulphate, palladiumnitrate), backgroundcorrection (Deuterium vs. Zeeman) and calibration method (peak area vs. peak height measurement; calibration curve vs. standard addition procedure).

Using deuterium background correction best results are obtained by matrix modification with ammoniumsulphate combined with platform-atomisation and peak area measurement. For this method, which also includes sample digestion by dry ashing, application of a standard addition procedure is not necessary in order to obtain reliable results. The introduction of magnesium nitrate in the dry ashing procedure does not lead to serious matrix effects when using ammonium sulphate matrix modification. The background can be corrected sufficiently by the D₂-system. The method gives results which are in good agreement with the results obtained by wet digestion/Zeeman-GFAAS and dry ashing/differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV).

Keywords: cadmium, graphite furnace AAS, plant products, animal products, matrixmodification

INHOUD	blz
ABSTRACT	1
SAMENVATTING	5
1 INLEIDING	7
2 LITERATUURONDERZOEK	8
2.1 Monsterontsluiting	8
2.2 Extractie-procedures	9
2.3 Detectie	10
2.4 Conclusies literatuurstudie	17
3 EXPERIMENTEEL GEDEELTE	18
3.1 Opzet experimenten optimalisatie detectie	18
3.2 Monstermateriaal	19
3.3 Chemicaliën en apparatuur	21
3.4 Monsterontsluiting	23
3.4.1 Droge verassing	23
3.4.2 Droge verassing met magnesiumnitraat	23
3.4.3 Natte destructie	23
4 RESULTATEN EN DISCUSSIE I	24
VERGELIJKING EN OPTIMALISATIE VAN MEETOMSTANDIGHEDEN	
4.1 Monsterontsluiting: droge verassing	24
4.1.1 Off wall atomisatie	24
A. meting zonder matrixmodificatie	24
B. meting met ammoniumdiwaterstoffosfaat als matrixmodifier	25
C. meting met ammoniumsulfaat als matrixmodifier	26
4.1.2 Platform-atomisatie	31
A. meting zonder matrixmodificatie	31
B. meting met ammoniumdiwaterstoffosfaat als matrixmodifier	31
C. meting met ammoniumsulfaat als matrixmodifier	36
4.1.3 Vergelijkend monsteronderzoek	39

4.2 Monsterontsluiting: droge verassing met magnesiumnitraat	41
4.2.1 Off wall atomisatie	42
A. meting zonder matrixmodificatie	42
B. meting met ammoniumdiwaterstoffosfaat als matrixmodificier	42
C. meting met ammoniumsulfaat als matrixmodificier	42
4.2.2 Platform-atomisatie	47
A. meting zonder matrixmodificatie	47
B. meting met ammoniumdiwaterstoffosfaat als matrixmodificier	47
C. meting met ammoniumsulfaat als matrixmodificier	49
4.2.3 Vergelijkend monsteronderzoek	51
4.3 Monsterontsluiting: natte destructie met zwavelzuur, salpeterzuur en perchloorzuur	
4.3.1 Platform-atomisatie	53
A. meting met ammoniumdiwaterstoffosfaat als matrixmodificier	53
B. meting met ammoniumsulfaat als matrixmodificier	55
4.3.2 Vergelijkend monsteronderzoek	57
4.4 Toepassing van 'cooldown-step' en 'quick-step'	59
4.4.1 Cooldown-step	59
4.4.2 Quick-step	60
4.5 Meting met palladiumnitraat als matrixmodificier	63
4.6 Conclusie m.b.t. het optimalisatie-onderzoek	63
5 RESULTATEN EN DISCUSSIE II	64
MONSTERONDERZOEK	
6 CONCLUSIES	76
LITERATUUR	78

SAMENVATTING

Er werd een onderzoek uitgevoerd naar de bepaling van cadmium in plantaardige en dierlijke produkten m.b.v. grafietoven-atomaire absorptie spectrometrie (GFAAS). Aandacht werd besteed aan: 1. de monsterontsluiting (droge verassing met of zonder toevoeging van magnesiumnitraat vs. natte destructie met zwavelzuur, salpeterzuur en perchloorzuur), 2. de atomisatiemethode (off wall vs. platform, quick-step, cooldown-step), 3. de invloed van matrixmodificatie, (ammoniumdiwaterstoffsosfaat, ammoniumsulfaat, palladiumnitraat), 4. de achtergrondcorrectie (Deuterium vs. Zeeman) en 5. de calibratiemethode (piekhoogte vs. piekoppervlak en ijklijn vs. standaardadditie). Het onderzoek was vooral gericht op het vinden van een geschikte methode voor de bepaling van Cd in biologische matrices met GFAAS in combinatie met D_2 -achtergrondcorrectie.

Meting zonder matrixmodificatie leidt voor de meeste onderzochte matrices tot niet-éénduidige (dubbele) pieken. De ernstige matrix-interferenties maken deze methode ongeschikt.

Matrixmodificatie met ammoniumdiwaterstoffsosfaat resulteert voor een aantal matrices in een gestructureerde achtergrond, die niet volledig te corrigeren is met het D_2 -systeem. Dit leidt vooral bij piekoppervlakmetingen tot te lage gehalten. Echter bij hogere gehalten en piekhoogtemetingen is de omvang van de kwantitatieve fout nog beperkt.

Platform-atomisatie geeft geen wezenlijke verbetering.

De experimenten met palladiumnitraat als matrixmodificator werden ernstig gestoord door contaminatieproblemen. De indruk is dat de achtergrond sterk wordt gereduceerd door toepassing van deze modifier.

Matrixmodificatie met ammoniumsulfaat geeft goede resultaten voor zowel plantaardige als dierlijke produkten. De achtergrond is goed te corrigeren m.b.v. het D_2 -systeem en er worden éénduidige atomisatiesignalen verkregen.

De resultaten van de oriënterende experimenten met de cooldown- en de quick-step waren weinig veelbelovend.

Atomisatie vanaf een platform en toepassing van piekoppervlakmeting leidt tot een sterke verbetering van de reproduceerbaarheid van het meetsignaal t.o.v. off wall atomisatie en piekhoogtemeting.

De volgende methode werd geselecteerd voor nader onderzoek:
ontsluiting van de monsters met een droge verassing, atomisatie vanaf
het platform en matrixmodificatie met ammoniumsulfaat.

De resultaten van een breed scala van monsters werden vergeleken met
die van twee, min of meer onafhankelijke methoden:

1. Natte destructie met $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ en detectie via Zeeman-GFAAS
met platform-atomisatie en matrixmodificatie met ammoniumdiwater-
stoffosfaat.
2. Droge verassing en detectie met differential pulse anodic pulse
voltammetry (DPASV).

Bij toepassing van piekoppervlakmetingen weken de resultaten niet sig-
nificant af van die van de Zeeman-AAS en de DPASV-methoden. Voor refe-
rentiemonsters werden bevredigende resultaten gevonden. Bij piekopper-
vlakmetingen kan de ijklijnmethode worden toegepast, hetgeen uit oog-
punt van seriematig onderzoek van groot belang is. Piekhoogtemetingen
leveren significant ($P > 0.95$) hogere gehalten op. De monsterontsluiting
d.m.v. een droge verassing met magnesiumnitraat leidt in aanwezigheid
van ammoniumsulfaat niet tot ernstige matrixeffecten.

De in dit onderzoek toegepaste Zeeman-AAS methode, waarbij piekopper-
vlakmetingen en een ijklijnmethode worden gebruikt, voldoet goed voor
de destruatien die werden verkregen via een natte destructie met sterke
zuren. Bij gebruik van een droge verassing als ontsluitingsmethode
moet een standaard-additieprocedure worden toegepast.

1 INLEIDING

Reeds op lage niveaus vormt cadmium een potentiële bedreiging voor het milieu en de kwaliteit van voedingsmiddelen. Dit betekent dat gevoelige analysemethoden nodig zijn voor de bepaling van de kritische concentraties. De maximaal toelaatbare cadmiumconcentraties in voedingsmiddelen liggen op ppb-niveau (1).

Voor de bepaling van cadmium (en lood) in voeder- en voedingsmiddelen wordt door het RIKILT de differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) toegepast. Een gevoelige en meestal betrouwbare methode. Nadeel is echter, het tamelijk tijdrovende karakter van de methode. Bovendien is de bij het RIKILT beschikbare apparatuur niet geautomatiseerd, wat de techniek bovendien arbeidsintensief maakt. Daarnaast is de toegepaste DPASV-methode niet geschikt voor de bepaling van lage cadmiumniveaus in aanwezigheid van hoge loodconcentraties.

Een alternatief voor DPASV is de grafietoven atomaire absorptie spectrometrie (GFAAS). Deze analysemethode is echter gevoelig voor storingen. Grondig onderzoek zou dan ook nodig zijn om de techniek inzetbaar te maken voor een breed scala aan matrices.

De GFAAS heeft de laatste 10 jaar een sterke ontwikkeling doorgemaakt. Optiek en electronica zijn verbeterd en digitalisering van de dataverwerking maakt bestudering van het atomisatieproces m.b.v. computers mogelijk. Daarnaast heeft onderzoek op het gebied van de matrixmodificatie en de toepassing van alternatieve achtergrondcorrectiesystemen geleid tot een duidelijke reductie van de interferentieproblematiek. Door Perkin Elmer werd het Stabilized Temperature Platform Furnace concept geïntroduceerd. Dit omvat de toepassing van matrixmodificatie, atomisatie vanaf een L'Vov-platform m.b.v. maximum power heating en Zeeman-achtergrondcorrectie.

Het in dit rapport beschreven onderzoek omvat de vergelijking en optimalisatie van, veelal in de literatuur beschreven methoden voor de bepaling van cadmium m.b.v. GFAAS. Het onderzoek was vooral gericht op het ontwikkelen van een betrouwbare methode voor de bepaling van cadmium met GFAAS met toepassing van Deuterium-achtergrondcorrectie.

Naast de detectie werd tevens aandacht besteed aan de monsterontsluiting. Dit o.a. om na te gaan of de toepassing van $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ bij monsterontsluiting via een droge verassing leidt tot ernstige matrixeffecten gedurende de detectie.

De onderzoeksofzet werd geformuleerd na een uitgebreid literatuuronderzoek. De meest essentiële resultaten van deze literatuurstudie zijn weergegeven in hoofdstuk 2, waarin tevens een nadere motivering voor de ofzet van het onderzoek wordt gegeven.

2 LITERATUURONDERZOEK

De literatuurstudie heeft zich vooral gericht op de bepaling van Cd in biologische materialen met GFAAS. Naast de detectie is er tevens in beperkte mate aandacht besteed aan de monsterontsluiting en aan extractieprocedures.

2.1 Monsterontsluiting

Een veel toegepaste methode voor de ontsluiting van biologische materialen is een destructie met sterke zuren. Een ontsluiting met salpeterzuur, veelal in een gesloten systeem, is frequent beschreven (2-9). Desaulniers et al. (10) voegden tevens waterstofperoxide toe.

Daarnaast wordt vaak gebruik gemaakt van een salpeterzuur/perchloorzuurmengsel (7,11-16,38). Sperling (15) paste een mengsel van salpeterzuur en zwavelzuur toe. Een mengsel van salpeterzuur, perchloorzuur en zwavelzuur is met succes toegepast door Alt et al. (18) en Van Beek et al. (46) voor de destructie van organisch materiaal.

Hoenig en de Borger (36) ontsloten plantaardig materiaal met een mengsel van zwavelzuur, salpeterzuur en waterstofperoxide, onder terugvloeikoeling.

Droge verassingsprocedures zijn minder frequent beschreven voor de bepaling van Cd in biologische materialen. Het RIKILT past een procedure toe, waarbij het monster geprogrammeerd wordt verast bij een temperatuur van 450°C. Als 'ashing aid' wordt magnesiumnitraat toegevoegd (41). De procedure is vergelijkbaar met de door Muys (19) beschreven methode. De asrest wordt, eventueel onder verwarmen, opgelost in zoutzuur. Andere droge verassingsmethoden zijn o.a. beschreven door Hoenig et al. (23), Marletta et al. (21), Buckenhuskes et al. (22) en Legotte et al. (20). De procedures verschillen vaak in de wijze waarop de asrest verder wordt opgewerkt.

2.2 Extractie-procedures

Bij spoorelementanalyses worden solvent-extractie-procedures i.h.a. om twee redenen uitgevoerd, verwijderen van storende matrixbestanddelen en concentrering van het te bepalen element. De meting kan worden uitgevoerd in de organische fase of er kan een terug-extractie worden toegepast. Terug-extractie kan plaatsvinden i.v.m. de vluchtigheid van de organische verbindingen of de instabiliteit van het gevormde metaalcomplex.

Verreweg de meeste extractie-procedures worden uitgevoerd met dithiocarbamaat-verbindingen. Pedersen et al. (24) extraheerden cadmium uit gronddestruaten met DDDC naar xyleen. Muller en Siepe (25) en Buckenhuskes et al. (22) pasten voor levensmiddelen een DDDC/xylol extractie toe.

Muys (19) maskeerde Cu, Zn en Fe met KCN en extraheerden Cd met NaDDTC naar MIBK.

Kamata et al. (11) maskeerden Zn met HEDTA en extraheerden Cd met dithizon naar chloroform. Ca en fosfaat zouden met Zn in de waterige fase achterblijven. Voorafgaand aan de detectie van Cd met GFAAS werd het Cd teruggeëxtraheerd naar HCl.

Schmidt et al. (26) en Sperling (17) extraheerden Cd met APDC naar respectievelijk MIBK en chloroform. Schmidt paste een terug-extractie naar salpeterzuur toe. Sperling dekte de organische laag af met water. Voor de bepaling van Cd in grond met vlam-AAS wordt door het RIKILT een APDC/MIBK-extractie toegepast (47).

Het toepassen van een extractiemethode is arbeidsintensief en tijdrovend. Daarnaast treedt gemakkelijk contaminatie op en wordt de reproduceerbaarheid van de methode, als gevolg van de bewerkelijkheid, vaak slechter. Indien mogelijk verdient het dan ook de voorkeur dergelijke extractie-procedures te vermijden.

2.3 Detectie

De meting met grafietoven atomaire absorptie spectrometrie (GFAAS) kan op verschillende manieren uitgevoerd worden. Parameters die de meting beïnvloeden zijn bijvoorbeeld het soort grafietbuisje, de matrix van de meetoplossing, atomisatie vanaf de wand of vanaf een platform, toepassing van matrixmodificatie, etc.

De grafietoventechniek gebaseerd op het Massmann-ontwerp (atomisatie vanaf de wand) is gevoelig voor zowel chemische, fysische als spectrale storingen.

Chemische storingen kunnen worden veroorzaakt door de reactie van het te bepalen element met de hete grafietovenwand waarbij carbides worden gevormd. Door toepassing van een pyrolitisch gecoat buisje of een buisje te coaten met een carbide-vormer (bv. molybdeen, zirkonium, lanthaan, tantaal) kunnen deze storingen voorkomen worden. Cadmium vormt geen carbides.

(Pyrolytisch) gecoate buisjes zijn tevens beter bestand tegen zuren. Hinderberger et al. (2) behandelden pyrolitisch gecoate buisjes met tantaal om de levensduur van het buisje te verlengen. De metingen werden uitgevoerd in 10 á 20%-ig HNO_3 .

Koops en Westerbeek (4) pasten een coating met zirkonium toe.

Poldoski (12) vond voor destruatens van vismonsters recovery's van slechts ca. 65% bij gebruik van gepyroliseerde buisjes. Bij coating met lanthaan en molybdeen bedroeg de recovery van het toegevoegde cadmium 95%.

Schmidt en Dietl (26) constateerden tevens een reductie in het optreden van interferenties door andere metaalionen bij toepassing van een coating met zirkonium. Voor de meting in sterk zure (13% HNO_3) grondextracten werden de grafietbuisjes tevens geïmpregneerd met Fe(III) .

Fysische storingen neigen de vorm van het absorptiesignaal te veranderen. Afhankelijk van de samenstelling van de meetoplossing wordt tijdens de atomisatiestap het te bepalen element op verschillende tijdstippen, dus bij verschillende temperaturen, geatomiseerd. Als gevolg hiervan bestaat het absorptiesignaal uit meerdere pieken.

Fysische storingen kunnen zich ook uiten in de vorm van vervluchtiging van het te bepalen element als moleculair deeltje voordat de atomisatietemperatuur bereikt wordt.

Hulanicki et al. (34) verrichtten een onderzoek naar het effect van verschillende zuren en zuurconcentraties op het cadmiumsignaal bij off wall atomisatie. In aanwezigheid van H_2SO_4 , HNO_3 of HCl wordt cadmium tijdens de verasstep geoxideerd tot CdO . Bij herhaald injecteren van

chloride bevattende oplossingen kan het chloride in het grafiet accumuleren. Hierdoor ontstaat tijdens de verasstep cadmiumchloride in plaats van het oxide, hetgeen leidt tot vlakke, brede pieken.

Bij zuur bevattende oplossingen verschuift het tijdstip dat cadmium-atomen ontstaan naar een hogere temperatuur. (geen zuur ca. 800°C ; 0.1 N zuren ca. 1100°C). Bij toenemende zuurconcentraties (vooral van zoutzuur en salpeterzuur) neemt de gevoeligheid af. Bij een matrix van 0.1 M H_2SO_4 , HNO_3 of HCl was de gevoeligheid iets lager dan in afwezigheid van deze zuren. Bij een matrix van 1 M van bovengenoemde zuren was de piekhoogte van het meetsignaal respectievelijk 93, 78 en 57% t.o.v. een standaardoplossing die geen zuren bevatte.

Hulanicki et al. (34) bestudeerden tevens het effect van de zouten van natrium, kalium en calcium in de vorm van sulfaat, nitraat en chloride. In alle gevallen bleek dat er sprake was van een verlies van gevoeligheid. In aanwezigheid van $10\text{ }\mu\text{g MgCl}_2$ was het Cd-signaal vrijwel volledig onderdrukt. Uit het onderzoek bleek verder dat aanwezigheid van $10\text{ }\mu\text{g CaCl}_2$ (enigszins) of MgSO_4 aanleiding geeft tot de vorming van dubbele pieken. NaNO_3 en Na_2SO_4 geven aanleiding tot de vorming van achtergrond. Het effect van zuren op deze interferenties werd in dit onderzoek niet onderzocht.

Spectrale storingen worden veelal veroorzaakt door moleculaire absorptie en/of verstrooiing van de straling van de elementlamp. Tot ca. 0.7 AEE kan voor deze effecten worden gecorrigeerd m.b.v. een continue stralingsbron (Deuterium-achtergrondcorrectie). Met D_2 -achtergrondcorrectie wordt de achtergrond gemiddeld over de gehele bandbreedte. Het systeem voldoet voor niet-specifieke absorptie wanneer deze constant is binnen de bandbreedte van de monochromator. Bij gestructureerde achtergrond wordt foutief gecorrigeerd. Achtergrondcorrectie m.b.v. het Zeeman-effect verdient dan de voorkeur. Bij deze techniek is de grafietoven in een pulserend magneetveld geplaatst. Wanneer dit veld uitgeschakeld is, wordt er een signaal inclusief achtergrond gemeten. Met ingeschakeld magneetveld absorberen atomen uitsluitend straling, waarvan de polarisatierichting loodrecht staat of evenwijdig loopt met de richting van het magneetveld. Met behulp van een polarisator wordt het AA-signaal uitgefilterd en de achtergrond gemeten.

Zowel het AA+BG- als het BG-sigitaal worden bij dezelfde golflengte gemeten, waardoor het mogelijk is te corrigeren voor een gestructureerde achtergrond. Met het Zeeman-systeem kan tot ca. 2.0 AEE gecorrigeerd worden (48,49).

De omvang van fysische storingen en storingen veroorzaakt door niet te corrigeren achtergrond kan gereduceerd cq. geëlimineerd worden door gebruik te maken van matrixmodificatie.

Matrixmodificatie werd door Ediger et al. (58) geïntroduceerd. Zij pasten ammoniumnitraat toe bij de bepaling van ondermeer lood in zee-water. Het te analyseren element wordt omgezet in een eenduidige verbinding. Wordt een stabiele verbinding gevormd dan kan bij hogere temperaturen worden verast, waardoor matrixinterferenties gereduceerd worden. Wanneer sprake is van de vorming van een vluchtige verbinding, dan kan een lagere atomisatietemperatuur worden toegepast, storende verbindingen met een hogere dissociatie-temperatuur komen dan op een later tijdstip in de lichtweg dan het te analyseren element.

Matrixmodificatie kan zowel bij off wall als bij platform-atomisatie worden toegepast. Het principe van matrixmodificatie is voor beide atomisatiemethoden analoog. De effectiviteit kan echter verschillen. Een veel toegepaste matrixmodificator is ammoniumdiwaterstoffosfaat. Toevoeging leidt tot omzetting van cadmium in een éénduidige, stabiele verbinding. Daarnaast worden storende zouten (m.n. chlorides) omgezet in vluchtige verbindingen (2,3,26).

De combinatie $\text{HNO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ werd door Pruszkowska et al. (35) toegepast voor de analyse van zeewater. Zij pasten Zeemancorrectie en atomisatie vanaf een platform toe.

Manning en Slavin (25) pasten ammoniumdiwaterstoffosfaat toe bij de bepaling van cadmium in rivierwater m.b.v. platform-atomisatie en Deuterium achtergrondcorrectie. Toevoegen van 10 µg magnesiumnitraat maakte het mogelijk om hogere verastemperaturen toe te passen (800 tegen 1000°C). Grotere hoeveelheden van dit zout geven aanleiding tot extra achtergrond. In het 'Graphite Furnace AAS, a Source Book' wordt deze combinatie eveneens door Slavin aanbevolen (45). Desaulniers et al. (10) gebruikten eveneens ammoniumdiwaterstoffosfaat in combinatie

met magnesiumnitraat als modifier voor de bepaling van cadmium in vismonsters. Ook door het CDI (46) wordt deze vorm van matrixmodificatie toegepast in combinatie met platform-atomisatie en Zeeman-achtergrondcorrectie. Volgens Narres et al. (37) werkt het in melk aanwezige fosfaat als matrixmodifier bij GFAAS-analyses.

Baucells et al. (40) pasten voor gronddestruaten die EDTA bevatten matrixmodificatie met een mengsel van molybdeen, waterstofperoxide en salpeterzuur met off wall atomisatie toe. Matrixmodificatie met fosfaten zou volgens de auteurs leiden tot gestructureerde achtergrond, die niet met D_2 -achtergrondcorrectie te corrigeren is. Ook Simon en Liese (51) maakten melding van de storende invloed van fosfaat op de cadmiumbepaling. Het effect zou verminderen bij verlaging van de atomisatietemperatuur tot ca. 1000°C .

Ammoniumnitraat zou volgens Pruszkowska et al. (35) niet toepasbaar zijn vanwege de hoge dissociatietemperatuur van dit zout.

Chakrabarti et al. (43, 44) gebruikten ammoniumsulfaat als matrixmodifier bij vaste-stofanalyse. De modifier werd o.a. getest voor lever- en oestermonsters, waarbij zowel off wall als platform-atomisatie werd toegepast. Toevoegen van ammoniumsulfaat zou leiden tot een omzetting van alle in het monster aanwezige cadmiumverbindingen in cadmiumsulfaat. Er kan zonder verliezen bij een hogere (600 vs. 400°C) temperatuur verast worden, hetgeen leidt tot een sterke reductie van de achtergrond. Briese et al. (52) pasten voor de bepaling van Cd in organisch materiaal matrixmodificatie met $10\ \mu\text{l}$ 50% (m/V) ammoniumsulfaat toe. De matrixeffecten werden hierbij niet volledig geëlimineerd. Ammoniumsulfaat werd door het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid (IB) met succes toegepast als matrixmodifier voor de bepaling van Cd in plantaardige produkten. Het IB maakte hierbij gebruik van D_2 -achtergrondcorrectie (53).

Sperling (15) beschreef een methode met $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ als matrixmodifier bij de bepaling van cadmium in zeewater. Bij gebruik van deze modifier kon bij hogere temperaturen verast worden (met modifier 430°C ; geen modifier 200°C).

Voor de bepaling van Cd in biologische materialen maakten Suzuki en Otha (30) gebruik van thiourea als matrixmodifier. Dit resulteert vermoedelijk in de vorming van cadmiumsulfide. Interferenties door lood (in 10-voudige overmaat t.o.v. Cd) en kaliumnitraat werden niet volledig gecorrigeerd.

Volgens Suzuki en Otha (30) en Frech en Cedergen (39) beïnvloedt de waterstof/argon-verhouding het meetsignaal. Frech en Cedergen vonden een reductie in chloride-interferenties bij toevoer van waterstof. Suzuki en Otha vonden een maximale gevoeligheid bij toepassing van 480 ml Ar/20 ml H₂ per minuut. Laatstgenoemde onderzoek werd m.b.v. een micro-tube atomizer verricht.

Narres et al. (29) bepaalden cadmium in olie en olieprodukten met Zeeman grafietoven-AAS en platformatomisatie. De monsters werden niet voorbehandeld maar tijdens de verasstep werd zuurstof door de grafietbuis gevoerd.

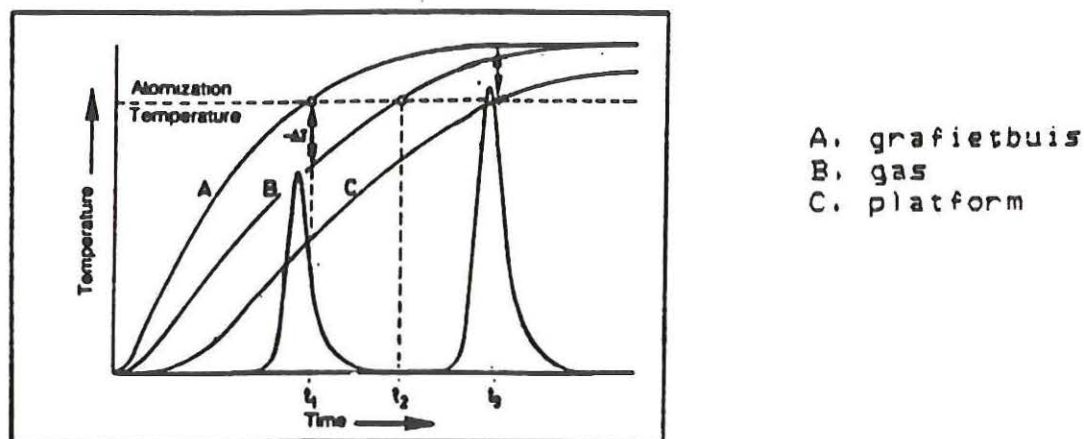
Door het Nederlands Normalisatie Instituut (32) is een methode genormaliseerd, waarin gebruik gemaakt wordt van Na₂EDTA als modifier. Een dergelijke methode is tevens beschreven door Guevremont (31). Door toevoeging van Na₂EDTA wordt het cadmium juist vluchtiger gemaakt, waardoor bij een zodanig lage temperatuur geatomiseerd kan worden, dat storende zouten niet dissociëren (selectieve verdamping).

Guevremont et al. (33) vonden bij een onderzoek naar cadmium in urine, dat asparaginezuur en citroenzuur een vergelijkbaar effect hebben als Na₂EDTA. Toepassing van citroenzuur leidde tot een sterke toename in de gevoeligheid. Bij een verastemperatuur van 300°C werd voor beide modifiers vrijwel geen achtergrondsignaal waargenomen. De reproduceerbaarheid van de metingen met asparaginezuur was beter dan bij toepassing van citroenzuur en Na₂EDTA.

Vrij recent werd het gebruik van palladiumnitraat als matrixmodifier beschreven. Schlemmer en Welz (54) bereikten met deze modifier zeer goede resultaten voor een groot aantal elementen. Cadmium was echter niet in het onderzoek betrokken. Yin et al. (55) vergeleken palladiumnitraat/magnesiumnitraat met de combinatie palladiumnitraat/ammoniumnitraat als matrixmodifiers voor de bepaling van cadmium. Bij een toenemende hoeveelheid ammoniumnitraat nam de door natriumchloride veroorzaakte achtergrond af. Bij toepassing van 50 µg palladiumnitraat in combinatie met 500 µg ammoniumnitraat kon verast worden bij 800-850°C, terwijl geatomiseerd werd bij 1700°C.

In het oorspronkelijke grafietovenontwerp van L'Vov wordt een elektrisch verhitte buis gebruikt, waarin het monster wordt geatomiseerd vanaf een onafhankelijk verhitte elektrode, nadat de oven een constante temperatuur heeft bereikt. Dergelijke ontwerpen bleken veel minder gevoelig voor fysische storingen dan het commercieel beter toepasbare Massmann-ontwerp.

In 1977 stelde L'Vov voor het monster te injecteren op een platform, dat in een Massmann grafietoven is geplaatst. Het platform wordt, evenals het gas, hoofdzakelijk verhit door stralingswarmte van de grafietbuis.



Figuur 1. Temperatuurverloop van de grafietoven en het verschijnen van een absorptiesignaal bij atomisatie vanaf de wand van een grafietbuisje en vanaf een platform.

De temperatuur van het platform loopt achter op die van het gas (zie figuur 1). Verdamping en atomisatie vinden dan plaats vanaf het relatief koelere platform naar de hetere gasfase. Moleculaire deeltjes dissociëren daardoor gemakkelijker en recombinatiereacties worden voorkomen. De atomen komen in de gasfase, waar de temperaturomstandigheden vrijwel isotherm zijn. Dit leidt tot een meer éénduidig atomisatiegedrag.

Om tot atomisatie onder min of meer isotherme condities te komen is het van belang dat de temperatuur van het grafietbuisje zo snel mogelijk constant is. Dit wordt meestal nagestreefd door het toepassen van 'maximum power heating' bij de overgang van de veras- naar de atomisatiestap. Daarnaast wordt gestreefd naar een zo klein mogelijk verschil tussen de veras- en de atomisatietemperatuur.

Om de overgang naar de atomisatietemperatuur zo klein mogelijk te maken, werd door Van Loenen-Imming en Weers (42) bij de bepaling van Cd in vliegaseen zgn. 'quick-step' toegepast. Dit is een korteprogrammastap in het temperatuurprogramma tussen de veras- en de atomisatiestap. De temperatuur van deze stap wordt zodanig hoog en kort gekozen, dat er geen duidelijke verliezen optreden. Van Loenen-Imming en Weers passen voor genoemde matrix een veras-temperatuur van 1000°C toe, waarna de temperatuur op 1400°C (ramp: 2 s, hold: 2 s) wordt gebracht. Vervolgens wordt geatomiseerd bij 1800°C. De metingen werden uitgevoerd met ammoniumdiwaterstoffsosfaat als matrixmodificator en met Zeeman-achtergrondcorrectie.

Naast het bereiken van meer isotherme condities zou toepassing van een 'quick-step' leiden tot het beter vrijmaken van het element uit de matrix. Voor de bepaling van lood in vliegaseen resulteerde dit in het verdwijnen van dubbele pieken.

In tegenstelling tot het uitgangspunt dat veras- en atomisatietemperatuur zo dicht mogelijk bij elkaar moeten liggen, staat de toepassing van een 'cooldown-step'. Hierbij wordt het grafietbuisje na de veras- stap afgekoeld. Vervolgens wordt het grafietbuisje via 'maximum power heating' zeer snel opgewarmd tot de atomisatietemperatuur. Omdat het gas en de grafietbuis sneller op temperatuur zijn dan het platform, zou dit juist moeten leiden tot meer isotherme condities tijdens de atomisatiestap. De methode wordt o.a. door Van Beek et al. (46) toegepast voor de bepaling van Cd in biologische materialen (zie ook dit rapport).

Hinderberger et al. (2) vergeleken de hellingen van additielijnen van bloed, lever en urine met de helling van de ijklijn (standaarden). Bij off wall atomisatie vond een reductie van de gevoeligheid plaats van respectievelijk 54, 48 en 40%. Bij atomisatie vanaf een platform met

toepassing van ammoniumdiwaterstoffosfaat als matrixmodifier werd voor de monsteradditielijnen en de ijklijnen een vergelijkbare gevoeligheid gevonden. Hinderberger et al. gebruikten buisjes en zelfgemaakte platformen die gepyroliseerd en met tantaal gecoat waren.

Hoening en de Borger (36) vergeleken de hellingen van standaardoplossingen in verdund salpeterzuur met die van oplossingen van plantaardig materiaal, die tevens 2% zwavelzuur bevatten. Er werd geen duidelijk verschil in gevoeligheid gevonden bij off wall atomisatie. De metingen werden uitgevoerd zonder matrixmodificatie.

Oliver et al. (27) vergeleken off wall en platform-atomisatie voor monsters oppervlaktewater (aangezuurd tot 0.1N HNO_3) met en zonder toevoeging van 0.1% H_3PO_4 als matrixmodifier. Voor 4 watermonsters werden bij recovery-experimenten de volgende resultaten verkregen:

Off wall atomisatie	$55 \pm 10\%$
Idem met modifier	$101 \pm 14\%$
Platform-atomisatie	$80 \pm 8\%$
Idem met modifier	$96 \pm 2\%$

Vermoedelijk werd de ijklijnmethode toegepast.

Claeys-Thoreau (28) vond bij meting van bloedmonsters verdund in Triton X-100 en water een achtergrond van 2 á 3 AEE bij atomisatie vanaf de wand. Bij atomisatie vanaf een platform was de achtergrond gereduceerd tot ca. 0.5 AEE. Achtergrondcorrectie vond plaats met behulp van het Zeeman-systeem.

2.4 Conclusies literatuurstudie

De in de literatuur vermelde gegevens zijn weinig éénduidig. Hieruit kan niet zondermeer een geschikte methode voor de bepaling van cadmium in plantaardige en dierlijke produkten worden afgeleid. Het weinig éénduidige karakter van de literatuurgegevens is niet verrassend omdat de optimale methode in belangrijke mate bepaald zal worden door de soort matrix, de gebruikte apparatuur, etc.

Bij het ontwikkelen cq. optimaliseren van een methode voor de bepaling van cadmium in plantaardige en dierlijke produkten zou aandacht besteed moeten worden aan de volgende aspecten:

Temperatuurprogramma

Voor betrouwbare metingen is een goed temperatuurprogramma van essentieel belang. Hierbij moet rekening gehouden worden met matrixverschillen en de toegepaste meetprocedure. Het verdient tevens aanbeveling om oriënterend het effect van de quick step en de cool down step in combinatie met platform-atomisatie te bestuderen.

Atomisatie-procedure

Onderzocht moet worden of platform-atomisatie betere resultaten oplevert dan atomisatie vanaf de wand van het grafietbuisje.

Matrixmodificatie

De positieve effecten van matrixmodificatie zijn uitgebreid in de literatuur beschreven. Op basis van de literatuur komt bestudering van de modifiers ammoniumsulfaat en ammoniumdiwaterstoffosfaat het meest in aanmerking. Het gaat hierbij tevens om optimalisatie van de hoeveelheid toe te passen modifier. Daarnaast is het zinvol oriënterend naar het effect van palladiumnitraat te kijken.

Achtergrondcorrectie

Een belangrijk probleem bij GFAAS-analyses wordt gevormd door onjuiste of onvolledige correctie van de achtergrond. Niet alleen de matrix, maar ook de toegepaste modifier kan tot problemen met de achtergrond leiden. Het verdient de voorkeur om in het onderzoek de resultaten van de twee meest gangbare achtergrondcorrectiesystemen, i.e. Zeeman- en Deuteriumachtergrondcorrectie, te vergelijken.

3 EXPERIMENTEEL GEDEELTE

3.1 Opzet experimenten optimalisatie detectie

Met de destruataten verkregen via een droge verassing (zowel met als zonder magnesiumnitraat) zijn de volgende detectiecondities onderzocht:

1. Off wall atomisatie met D_2 -achtergrondcorrectie
 - zonder matrixmodificatie
 - matrixmodificatie met ammoniumdiwaterstoffosfaat
 - matrixmodificatie met ammoniumsulfaat

2. Platform-atomisatie met D_2 -achtergrondcorrectie
 - zonder matrixmodificatie
 - matrixmodificatie met ammoniumdiwaterstoffosfaat
 - matrixmodificatie met ammoniumsulfaat
3. Platform-atomisatie met Zeeman-achtergrondcorrectie
 - meting volgens de in tabel 2 gegeven apparatuurinstelling

Daarnaast werd met de via verassing met magnesiumnitraat, verkregen destruat en een aantal aanvullende, oriënterende experimenten uitgevoerd:

- Onderzoek naar de invloed van een 'cooldown-step' en een 'quick-step' in combinatie met ammoniumsulfaat als matrixmodificator.
- Onderzoek naar de toepasbaarheid van palladiumnitraat als matrixmodificator.

Voor deze experimenten werd gebruik gemaakt van platform-atomisatie en D_2 -achtergrondcorrectie.

Met de via een natte destructie verkregen destruat en werden de volgende detectiecondities onderzocht:

1. Platform-atomisatie met D_2 -achtergrondcorrectie
 - matrixmodificatie met ammoniumdiwaterstoffosfaat
 - matrixmodificatie met ammoniumsulfaat
2. Platform-atomisatie met Zeeman-achtergrondcorrectie
 - meting volgens de in tabel 2 gegeven apparatuurinstelling

Het onderzoek diende om een geschikte methode voor de bepaling van Cd m.b.v. GFAAS, met toepassing van D_2 -achtergrondcorrectie te vinden. De toepassing van GFAAS met Zeeman-achtergrondcorrectie dient vooral ter vergelijking. Laatstgenoemde meetmethode is niet verder geoptimaliseerd, mede omdat de betrouwbaarheid ervan reeds is gebleken (46).

3.2 Monstermateriaal

Het in de praktijk bij de betrokken onderzoeksinstellingen te analyseren monstermateriaal is zeer gevarieerd van samenstelling. In het huidige onderzoek is getracht een representatieve variëteit in monstermateriaal te betrekken. Hierbij is met name gelet op de zoutniveaus in

de verschillende typen monsters, omdat vooral hoge zoutconcentraties ernstige matrixinterferenties bij de detectie veroorzaken. In tabel 1 wordt een overzicht gegeven van het tijdens de optimalisatie van de detectiemethode onderzochte monstermateriaal. In deze tabel wordt tevens een indicatie gegeven van de cadmiumconcentratie en het te verwachten chloride-niveau.

Tabel 1. In het optimalisatieonderzoek toegepaste monstermateriaal.

Monster	Chloride (mg/g)	Cadmium (mg/kg)	Inweeg/ verdunding (g-ml)	Cd-conc. meetopl. (ng/ml)
=====				
Sla ¹	11.5	0.9	1-200	4.5
Erwt ¹	1.2	0.13	6-200*	4
Sperzieboon (blik)	20-40	0.02	10-200*	1
Mengvoer ²		0.6	2-200	6
Rundvlees	2-7	0.01	10-200*	0.5
Rundernier	13	1	1-200	5
Aal	1.4	0.02	10-200*	1
Mossel ³	22	1.3	0.5-200	6.5

1 Monster afkomstig van ringonderzoek Contactgroep Analytici
(jan.- febr. 1983)

2 Monster afkomstig van ringonderzoek International Analytical Group
(1985)

3 IVP/TNO-referentiemateriaal (1986)

* monsteroplossing die uit meerdere asresten is samengesteld

In de tweede fase is de geoptimaliseerde methode uitgetest op een breed scala aan monsters. De resultaten werden hierbij vergeleken met de gehalten verkregen met natte destructie (3.4.3)/Zeeman-AAS en droge verassing (3.4.1-3.4.2)/DPASV. De volgende monsters werden onderzocht:

Zuivelprodukten: volle melkpoeder, magere melkpoeder, babyvoeding

Plantaardige produkten: tarwezemelen, champignons, schorseneer, prei, waspeen, witte kool

Visserijprodukten: aal, makreel, mossel

Dierlijke produkten (excl. vis): rundvlees, varkensvlees, rundernier, varkensnier, runderlever, varkenslever, schapelever

Referentiemonsters: NBS Bovine Liver SRM-1577A, IAEA Fish Flesh MA-A-2, IAEA Milkpowder A-11, NBS Citrus Leaves SRM-1572

3.3 Chemicaliën en apparatuur

De toegepaste reagentia zijn van Suprapur-kwaliteit, behalve palladiumnitraat (BDH, laboratory reagent) en ammoniumdiwaterstoffosfaat (Merck, pro analyse). Ammoniumdiwaterstoffosfaat werd voor gebruik gezuiverd via de volgende procedure:

1 gram $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ werd opgelost in 100 ml water. Na toevoegen van een spatelpunt (ca. 100 mg) ammoniumtetramethyleendithiocarbamaat werd de oplossing twee maal uitgeschud met 5 ml MIBK.

Voor het onderzoek werd gebruik gemaakt van de volgende apparatuur:

- GFAAS/RIKILT

Perkin Elmer: AAS 5000 atomaire absorptie spectrofotometer, voorzien van D_2 -achtergrondcorrectie, HGA 500 grafietoven, AS 40 monsterwisselaar en DS 10 Datastation

- GFAAS/CDI

Perkin Elmer: ZAAS 3030 atomaire absorptie spectrofotometer, voorzien van een Zeeman-achtergrondcorrectiesysteem, HGA 600 grafietoven, AS 60 monsterwisselaar

- EDL Cd-lamp, voorzien van externe voeding (Perkin Elmer)

- Temperatuur-programmeerbare moffeloven, voorzien van een kwarts binnenbekleding

- Kwartskroezen met deksel

- Verwarmingsplaat

- Knapp VAO-destructiesysteem met bijbehorende langhals-buizen (voorzien van een maatstreep)

De basisinstellingen van de detectie-apparatuur zijn voor de verschillende detectiesystemen weergegeven in tabel 2.

Tabel 2. Basisinstelling detectie-apparatuur

	AAS 5000	AAS 5000	ZAAS 3030
Achtergrondcorrectie	D ₂	D ₂	Zeeman
Meting	* ²	* ²	piekoppervlak
Grafietoven	HGA 500	HGA 500	HGA 600
Grafietbuis	ongecoat	platform	platform
Spoelgas	stikstof	stikstof	argon
Gassnelheid tijdens ₁ atomisatie (ml/min)	50	0	0
Droogtemperatuur (°C)	120	120	100
Ramp time (s)	10	10	10
Hold time (s)	20	20	20
Tussentemperatuur (°C)	n.v.t.	200	140
Ramp time (s)	n.v.t.	15	10
Hold time (s)	n.v.t.	0	20
Verastemperatuur (°C)	*	*	900
Ramp time (s)	10-20 ²	10-20 ²	30
Hold time (s)	20	20	30
Atomisatietemperatuur (°C)	*	*	1600 ³
Ramp time (s)	1	0	0
Hold time (s)	*	*	4
Injectievolumen (µl)			
meetoplossing	20	10	20
modifier	20	10	10
Toegepaste modifier	*	*	2%(NH ₄) ₂ H ₂ PO ₄ / 0.25% Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O

*

Te optimaliseren parameters

¹

Gassnelheid tijdens droog- en verasstep: 300 ml/min.

²

Tijd afhankelijk van verastemperatuur

³

Vóór de atomisatiestap is een cooldown stap (temperatuur: 300°C, 5 s) ingelast

3.4 Monsterontsluiting

Voorafgaande aan de monsterontsluiting werden de dierlijke monsters gevriesdroogd, gemalen en gehomogeniseerd. Plantaardig materiaal werd gedroogd bij 40°C, gemalen en gehomogeniseerd. Het mengvoermonster werd direct gemalen en gehomogeniseerd.

3.4.1 Droge verassing

0.5 tot 2 gram monstermateriaal wordt in een kwartskroes afgewogen en verast in een moffeloven, waarvan de temperatuur met 50°C/uur wordt opgevoerd tot 450°C. Deze eindtemperatuur wordt gedurende ca. 8 uur gehandhaafd. Na afkoelen wordt aan de asrest 1 ml water en 1 ml 65% HNO₃ toegevoegd. Het monster wordt vervolgens drooggedampt op een verwarmingsplaat. Daarna wordt het monster gedurende 1 uur naverast bij 450°C. De naveras-procedure met water en HNO₃ wordt herhaald totdat een koolstofvrije, witte as is verkregen.

De asrest wordt onder verwarmen opgelost in 5 ml 13% (v/v) HNO₃. De zuurconcentratie van de eindverduunning moet 0.36 N bedragen.

3.4.2 Droge verassing met magnesiumnitraat

0.5 tot 2 gram monstermateriaal wordt afgewogen in een kwartskroes. Aan het monster wordt 5 ml 65% HNO₃ en 5 ml 10% (m/v) Mg(NO₃)₂ oplossing toegevoegd. Het monster wordt vervolgens op een verwarmingsplaat drooggedampt. De verdere opwerking verloopt analoog aan die bij de onder 3.4.1 beschreven droge verassing. De concentratie van het aan de monsters toegevoegde magnesium bedraagt in de uiteindelijke oplossing 1.2 mg/l. Aan de standaardoplossingen wordt een overeenkomstige hoeveelheid (12.5 mg/ml) Mg(NO₃)₂·6H₂O toegevoegd.

3.4.3 Natte destructie

200-500 mg monstermateriaal wordt afgewogen in een Knapp-destructiebuis. Aan het monster worden enkele carborundum-steentjes en 6.5 ml van een H₂SO₄ (95%)/HClO₄ (70%)/HNO₃ (65%) mengsel (2:1:10 v/v/v) toegevoegd. Na een nacht staan bij kamertemperatuur, wordt de buis in het

Knapp-destructiesysteem geplaatst. De destructiebuis wordt gedurende steeds 20 minuten verwarmd bij temperaturen van achtereenvolgens 170, 210 en 240°C en gedurende 40 minuten bij 280°C.

Na afkoelen wordt het destruaat verdund met water tot 40 ml.

4 RESULTATEN EN DISCUSSIE I

VERGELIJKING EN OPTIMALISATIE VAN MEETOMSTANDIGHEDEN

In eerste instantie worden de resultaten besproken van het onderzoek naar de optimalisatie cq. mogelijkheden van de verschillende meetomstandigheden. De bespreking van de resultaten is hierbij gegroepeerd per toegepaste monsterontsluitingsmethode. De optimalisatie-experimenten worden veelal besproken aan de hand van het slamonster. Indien andere matrices een wezenlijk ander gedrag vertonen, dan wordt dit vermeld. Piekoppervlakmeting in combinatie met off wall atomisatie geeft geen betrouwbare resultaten omdat onder niet-isotherme omstandigheden wordt gemeten. Bij off wall atomisatie worden daarom alleen de resultaten verkregen met piekhoogtemeting besproken.

In het tweede deel van de discussie (Hoofdstuk 5) worden de resultaten besproken van het onderzoek van een breed scala aan monsters verkregen met de geoptimaliseerde meetmethode, Zeeman-AAS en DPASV.

4.1 Monsterontsluiting: droge verassing

4.1.1 Off wall atomisatie

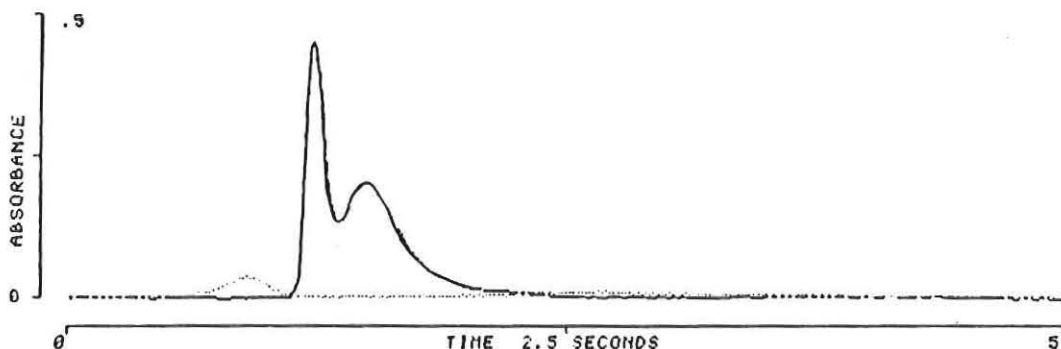
A: Meting zonder matrixmodificatie

Off wall atomisatie zonder toepassing van matrixmodificatie leidt tot onbetrouwbare resultaten. Zowel bij plantaardige monsters als bij mossen bestaat het atomisatiesignaal uit meerdere pieken. Dit duidt op de aanwezigheid van verschillende cadmiumverbindingen in de meetoplossing, met daaraan gekoppeld een niet-éénduidig atomisatiegedrag.

Sterke matrixeffecten treden op voor vlees en sperziebonen. Als gevolg van de lage Cd-niveaus zijn deze monsters het minst verdund, hetgeen leidt tot een geconcentreerde matrix in de meetoplossing. De optredende achtergrond wordt door het D_2 -correctiesysteem niet volledig gecompenseerd. Er treedt overcompensatie op.

De geconstateerde effecten weerspiegelen de 'klassieke' problemen van de GFAAS.

Ter illustratie is in figuur 2 het atomisatiesignaal voor sla weergegeven.



Figuur 2. Atomisatiesignaal van het slamonster

Monsterontsluiting: droge verassing

Atomisatie: off wall

Matrixmodificatie: geen

Veras-/atomisatietemperatuur: 200/2600°C

Als gevolg van de slechte resultaten werd deze methode niet verder onderzocht.

B: Meting met ammoniumdiwaterstoffosfaat als matrixmodificier

Bij toepassing van ammoniumdiwaterstoffosfaat als matrixmodificier wordt veelal een éénduidig signaal verkregen.

De optimale hoeveelheid toe te voegen modifier werd op basis van de verascurven die zijn weergegeven in figuur 3 en 4, vastgesteld op 200 µg (20 µl, 1% opl.). Bij toepassing van 100 µg modifier (fig. 3) neemt de piekhoogte af bij toenemende verastemperatuur. Bij 200 µg ammoniumdiwaterstoffosfaat (fig. 4) treden geen verliezen op tot een verastemperatuur van 500-600°C. Verdere verhoging van de hoeveelheid modifier geeft geen verbetering.

In de atomisatiecurve wordt geen maximum gevonden. De piekhoogte blijft toenemen bij stijgende atomisatietemperatuur.

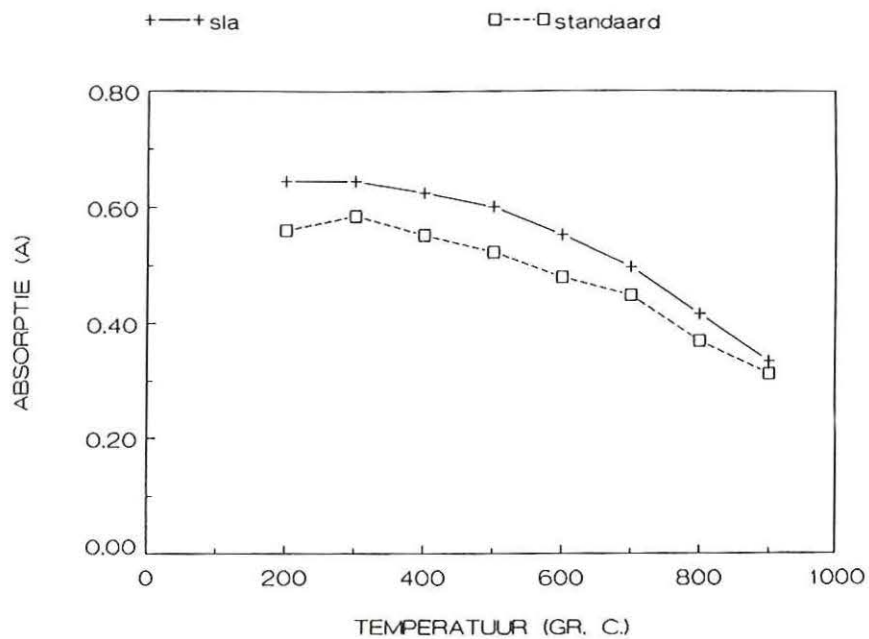
De verdere metingen werden verricht bij een verastemperatuur van 500°C en een atomisatietemperatuur van 2600°C.

Hoewel redelijk éénduidige signalen worden verkregen, leidt de toepassing van deze modifier tot een moeilijk met het D_2 -systeem te corrigeren achtergrond. Dit effect wordt geïllustreerd in figuur 5, waarin het atomisatiesignaal voor het mengvoedermonster is weergegeven. De combinatie van ammoniumdiwaterstoffosfaat en (aard)alkalimetalen leidt tot een gestructureerde achtergrond. In figuur 5 blijkt dit uit de overcompensatie na de piek. Dergelijke effecten werden ook geconstateerd door Baucells et al. (40) en Simon en Liese (51). Voor weinig verdunde monsters zijn de effecten ernstiger. Dit wordt geïllustreerd voor vlees in figuur 6. Voor sperziebonen wordt een vergelijkbaar signaal verkregen.

De reproduceerbaarheid van de off wall metingen is matig.

C: Meting met ammoniumsulfaat als matrixmodifier

Toevoeging van ammoniumsulfaat leidt tot omzetting van alle cadmiumverbindingen in cadmiumsulfaat (43, 44). Daarnaast zullen, evenals bij ammoniumdiwaterstoffosfaat, chlorides worden omgezet in het bij lage temperatuur vluchtige ammoniumchloride (58).



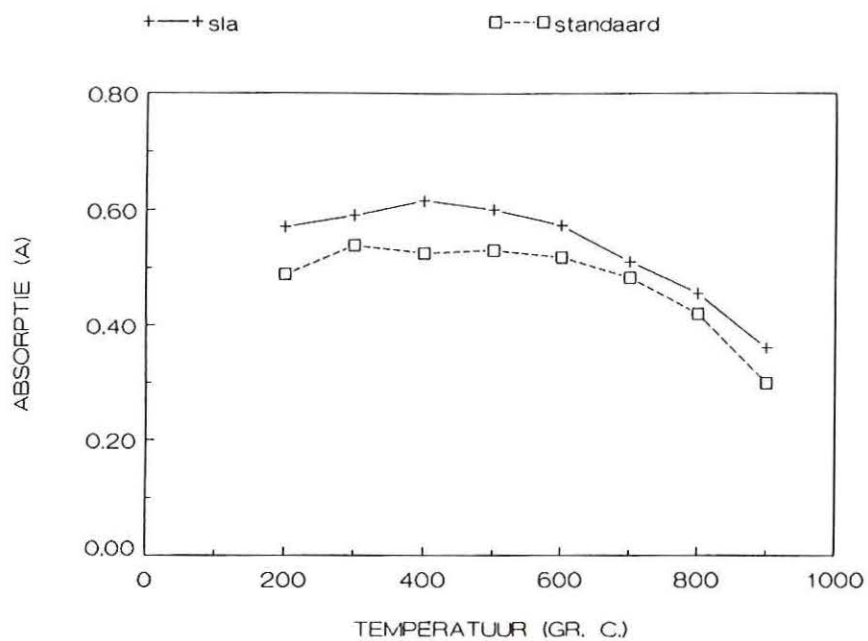
Figuur 3. Verascures van het slamonster en een standaardoplossing

Monsterontsluiting: droge verassing

Atomisatie: off wall; piekhoogtemeting

Matrixmodificatie: 100 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Atomisatietemperatuur: 2600°C



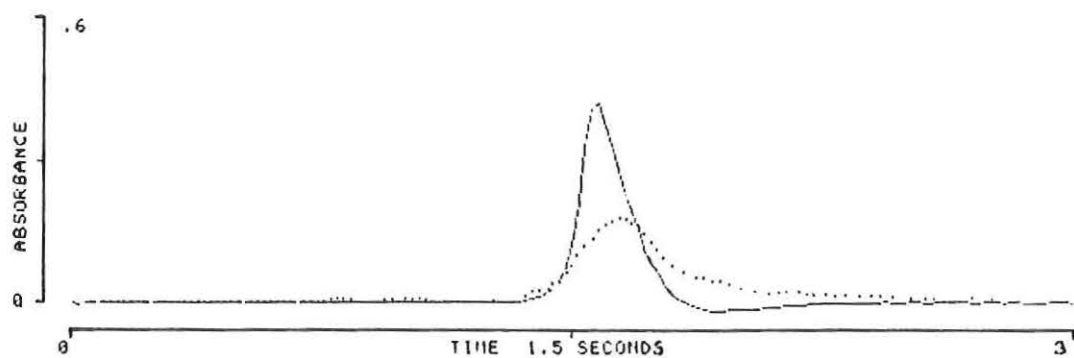
Figuur 4. Verascures van het slamonster en een standaardoplossing

Monsterontsluiting: droge verassing

Atomisatie: off wall; piekhoogtemeting

Matrixmodificatie: 200 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Atomisatietemperatuur: 2600°C



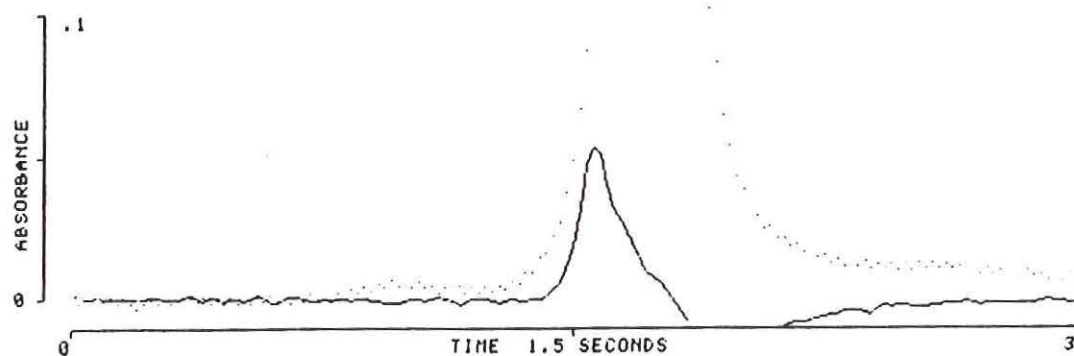
Figuur 5. Atomisatiesignaal van het mengvoedermonster

Monsterontsluiting: droge verassing

Atomisatie: off wall

Matrixmodificatie: 200 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Veras-/atomisatietemperatuur 500/2600°C



Figuur 6. Atomisatiesignaal van het vleesmonster

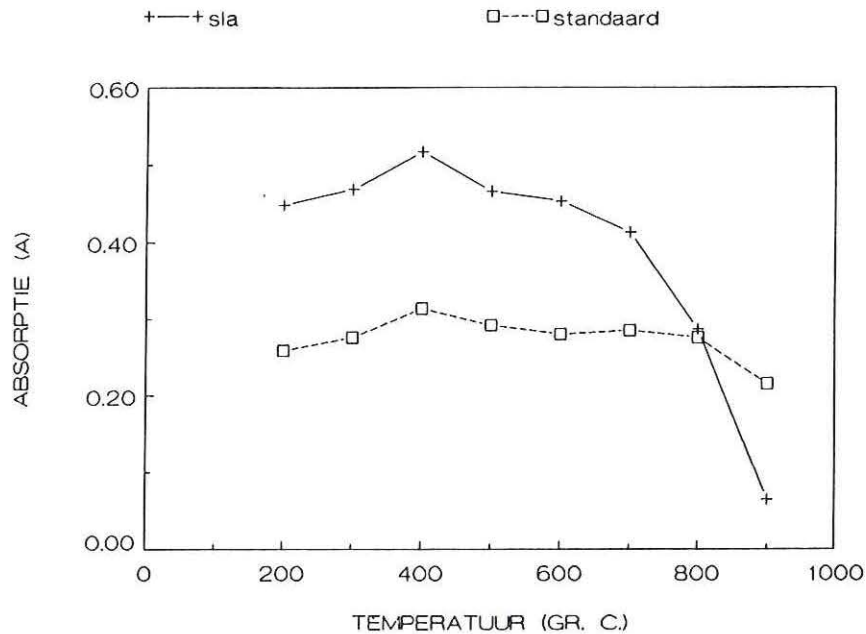
Monsterontsluiting: droge verassing

Atomisatie: off wall

Matrixmodificatie: 100 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Veras-/atomisatietemperatuur 500/2600°C

De methode is in eerste instantie onderzocht m.b.v. het slamonster, een monster dat zonder matrixaanpassing aanleiding geeft tot dubbele pieken. In figuur 7 zijn de verascures voor sla en een standaard-



Figuur 7. Verascures van het slamonster en een standaardoplossing

Monsterontsluiting: droge verassing

Atomisatie: off wall; piekhoogtemeting

Matrixmodificatie: 100 µg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Atomisatietemperatuur 2600°C

oplossing weergegeven in aanwezigheid van 100 µg ammoniumsulfaat en bij een atomisatietemperatuur van 2600°C. Tot 800°C worden voor de standaardoplossing geen verliezen waargenomen. De piekhoogte van het slamonster tendeert minimaal te zakken met toenemende verastemperatuur tussen 400 en 700°C. Het achtergrondsignaal verandert nauwelijks bij verhoging van de verastemperatuur van 400 naar 700°C. Voor de verdere metingen is daarom een verastemperatuur van 400°C aangehouden.

Voor mosselen worden dubbele pieken verkregen bij verastemperaturen van 200 en 300°C. Deze verdwijnen bij hogere verastemperaturen, hetgeen erop wijst dat ammoniumsulfaat pas bij hogere verastemperaturen effectief is.

Verhoging van de hoeveelheid modifier resulteert niet in een wezenlijke verandering van de meetresultaten.

Bij stijgende atomisatietemperatuur neemt de piekhoogte toe. Gekozen werd voor een atomisatietemperatuur van 2600°C , mede vanwege de snel afnemende levensduur van het grafietbuisje bij hogere temperaturen. Met deze methode worden voor de meeste matrices redelijk éénduidige signalen verkregen. Alleen voor vlees en sperziebonen treden nog sterke matrixeffecten op.

Ook bij toepassing van ammoniumsulfaat blijft off wall atomisatie gepaard gaan met een tamelijk sterk wisselende gevoeligheid.

4.1.2 Platform-atomisatie

A: Meting zonder matrixmodificatie

Platform-atomisatie zonder matrixmodificatie leidt niet tot een wezenlijke verbetering t.o.v. de traditionele off wall atomisatie. Ook nu worden voor de meeste matrices dubbele pieken verkregen. Daarnaast treedt voor de minst verdunde monsters (bijv. vlees, sperzieboon) overcompensatie van de achtergrond op. Uit de oriënterende experimenten kan geconcludeerd worden, dat platform-atomisatie zonder matrixmodificatie veelal tot onbetrouwbare resultaten zal leiden.

B: Meting met ammoniumdiwaterstoffosfaat als matrixmodifier

Reeds bij toevoeging van 10 μl van een 0.1% ammoniumdiwaterstoffosfaatoplossing wordt voor de meeste matrices een éénduidig signaal verkregen. Boven een verastemperatuur van 800°C treden verliezen op bij deze hoeveelheid modifier. Bij verhoging van de concentratie van de modifieroplossing tot 0.25% is verassing tot $900 \text{ á } 1000^{\circ}\text{C}$ zonder Cd-verliezen mogelijk voor monsters. Bij standaardoplossingen treden reeds vanaf ca. 700°C verliezen op. Verdere verhoging van de modifierconcentratie geeft geen verbetering.

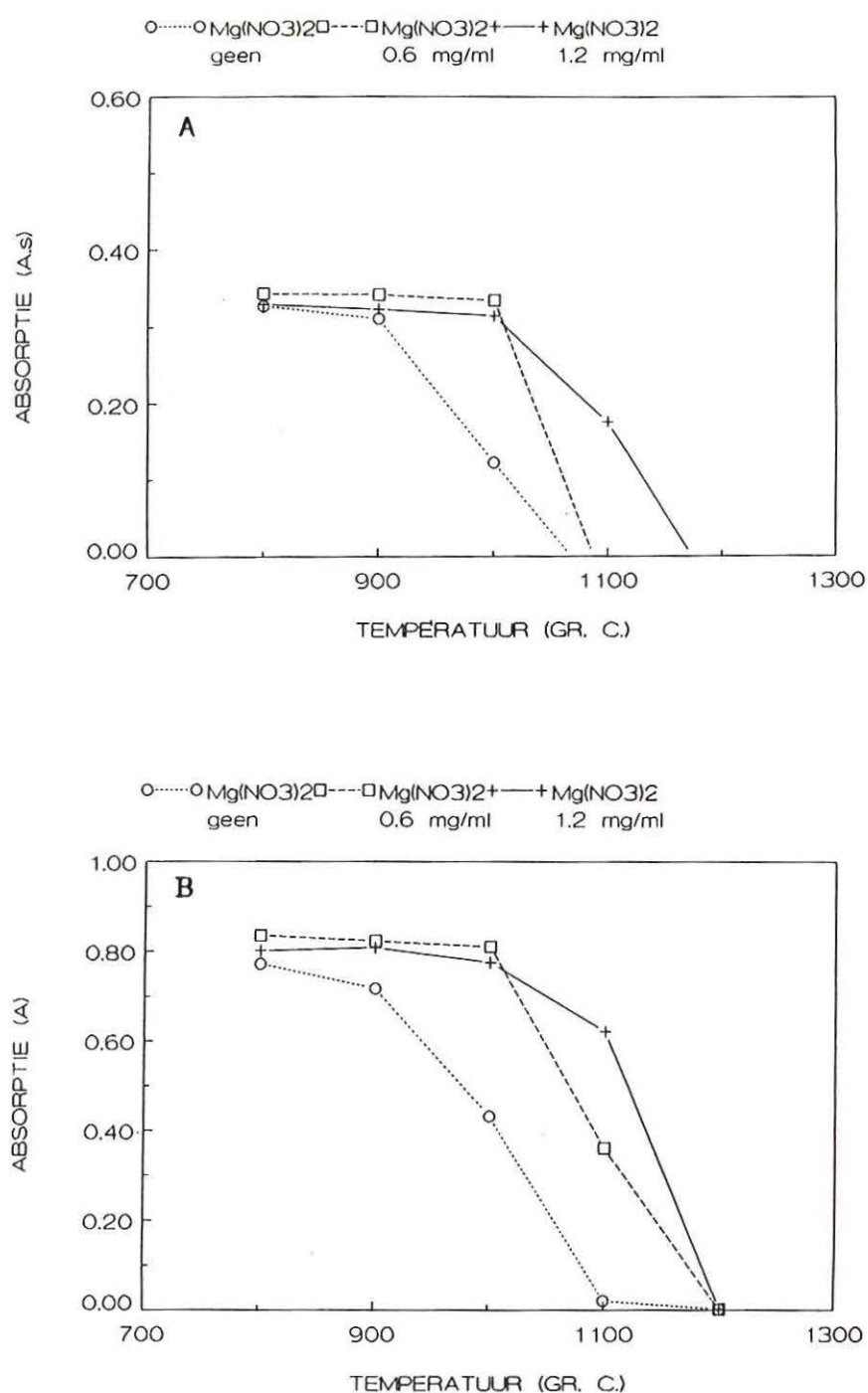
Het afwijkende gedrag van standaardoplossingen vindt vermoedelijk zijn oorsprong in de afwezigheid van zouten in de meetoplossing. O.a. door Manning en Slavin (25) wordt een positief effect van magnesiumnitraat op de maximaal toepasbare verastemperatuur van rivierwatermonsters gemeld.

De toevoeging van $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ aan de standaardoplossingen in dit onderzoek moet worden beschouwd worden als een soort 'matrixmatching'.

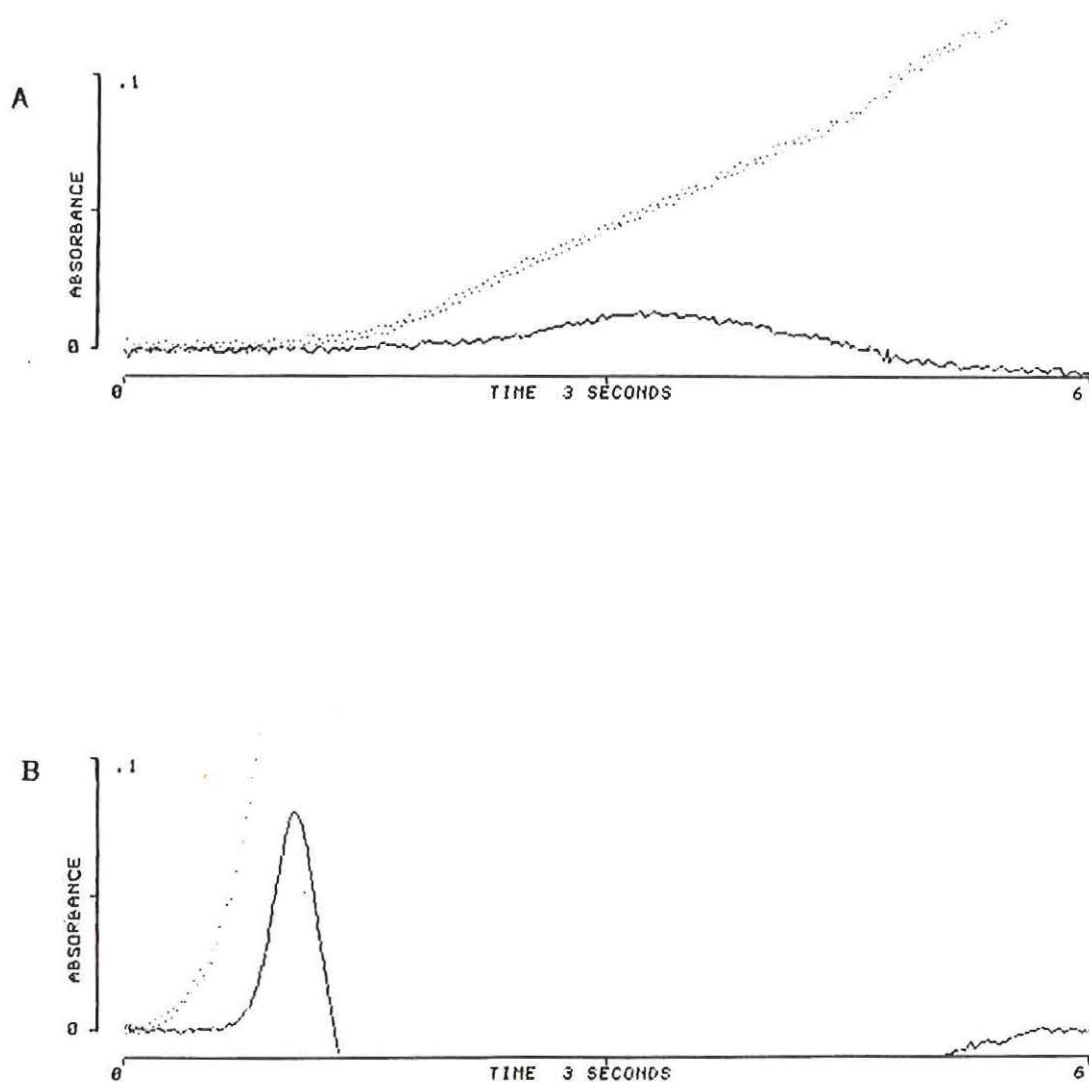
In figuur 8 zijn de verascurves van een standaardoplossing in aanwezigheid van 25 μg ammoniumdiwaterstoffosfaat (10 μl , 0.25%) en verschillende hoeveelheden magnesiumnitraat weergegeven. Uit deze figuur blijkt, dat in aanwezigheid van 0.6 mg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ per ml zonder verliezen kan worden verast tot 1000°C. Dit komt overeen met een injectie van 3.5 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ in de grafietoven. Verhoging tot een concentratie van 1.2 mg/ml heeft geen duidelijk effect.

Manning en Slavin (25) pasten 10 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ in combinatie met 200 μg $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ als matrixmodifier toe. Deze modifier zou volgens genoemde auteurs ook toepasbaar zijn wanneer D_2 -achtergrondcorrectie wordt toegepast.

In figuur 9 zijn de absorptiesignalen weergegeven van het vleesmonster bij een veras- en atomisatietemperatuur van resp. 1000 en 1600°C, matrixmodificatie met 200 μg $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ en 10 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (meetcondities volgens Slavin en Manning (25) en Slavin (45)) en bij een veras- resp. atomisatietemperatuur van 900 en 1300°C met een toevoeging van 25 μg $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$. In beide gevallen is sprake van een niet te corrigeren achtergrond. Verlagen van de atomisatietemperatuur geeft geen verbetering; er blijft overcompensatie optreden of de atomisatieasignalen worden zo traag dat (binnen de 6 seconden integratietijd) geen volledig signaal wordt waargenomen. Geconcludeerd werd dat de combinatie $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ als matrixmodifier voor de hier onderzochte monsters niet bruikbaar is.



Figuur 8. Effect van magnesiumnitraat op de maximaal toepasbare verastemperatuur voor een standaardoplossing
 A piekoppervlakmeting B piekhoogtemeting
 Atomisatie: platform
 Matrixmodificatie: 25 µg (NH₄)H₂PO₄
 Atomisatietemperatuur: 1800°C



Figuur 9. Atomisatiesignalen van het vleesmonster

Monsterontsluiting: droge verassing

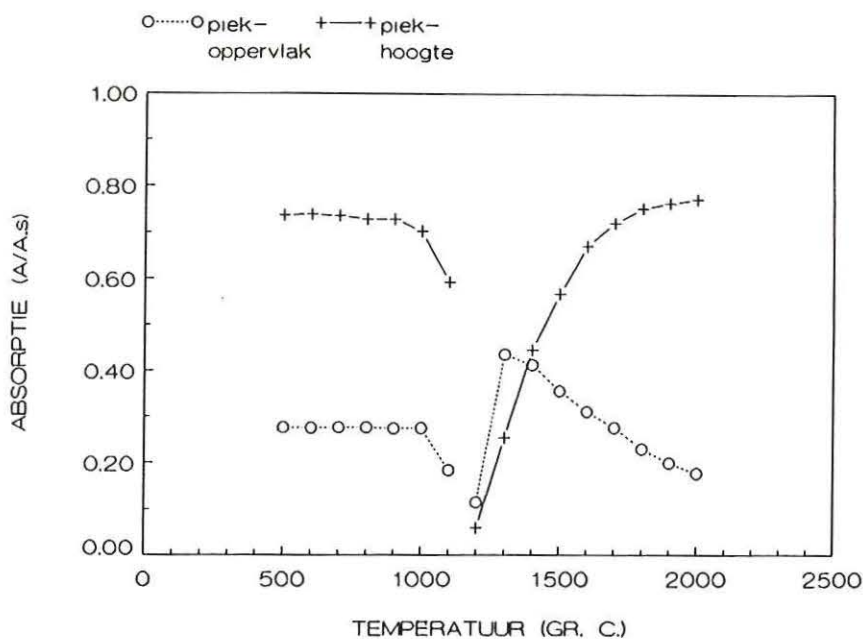
Atomisatie: platform

Matrixmodificatie: A 25 μg $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$

B 200 μg $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ / 10 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

Veras-/atomisatietemperatuur: A 900/1300°C

B 1000/1600°C



Figuur 10. Veras-/atomisatiecurves van het slamonster
 Monsterontsluiting: droge verassing
 Atomisatie: platform
 Matrixmodificatie: 25 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
 Atomisatietemperatuur tijdens het opnemen van de
 verascurve: 1800°C
 Verastemperatuur tijdens het opnemen van de
 atomisatiecurve: 900°C

Figuur 10 toont de gecombineerde veras- en atomisatiecurve voor het slamonster.

Op basis van deze experimenten zijn voor de verdere metingen een veras- en atomisatietemperatuur gekozen van respectievelijk 900°C en 1800°C (optimale omstandigheden voor piekhoogtemeting).

Het gebruik van ammoniumdiwaterstoffosfaat resulteert ook bij platform-atomisatie in een moeilijk met het D_2 -systeem te corrigeren achtergrond. Het backgroundeffect wordt sterker bij toepassing van

lagere verastemperaturen. Bij een concentratie van de modifieroplossing van 0.5% werd bijvoorbeeld bij verastemperaturen $< 800^{\circ}\text{C}$ een niet te compenseren achtergrond vlak voor het Cd-sigitaal waargenomen. Verhoging van de verastemperatuur leidde tot een reductie van deze achtergrond.

C: Meting met ammoniumsulfaat als matrixmodifier

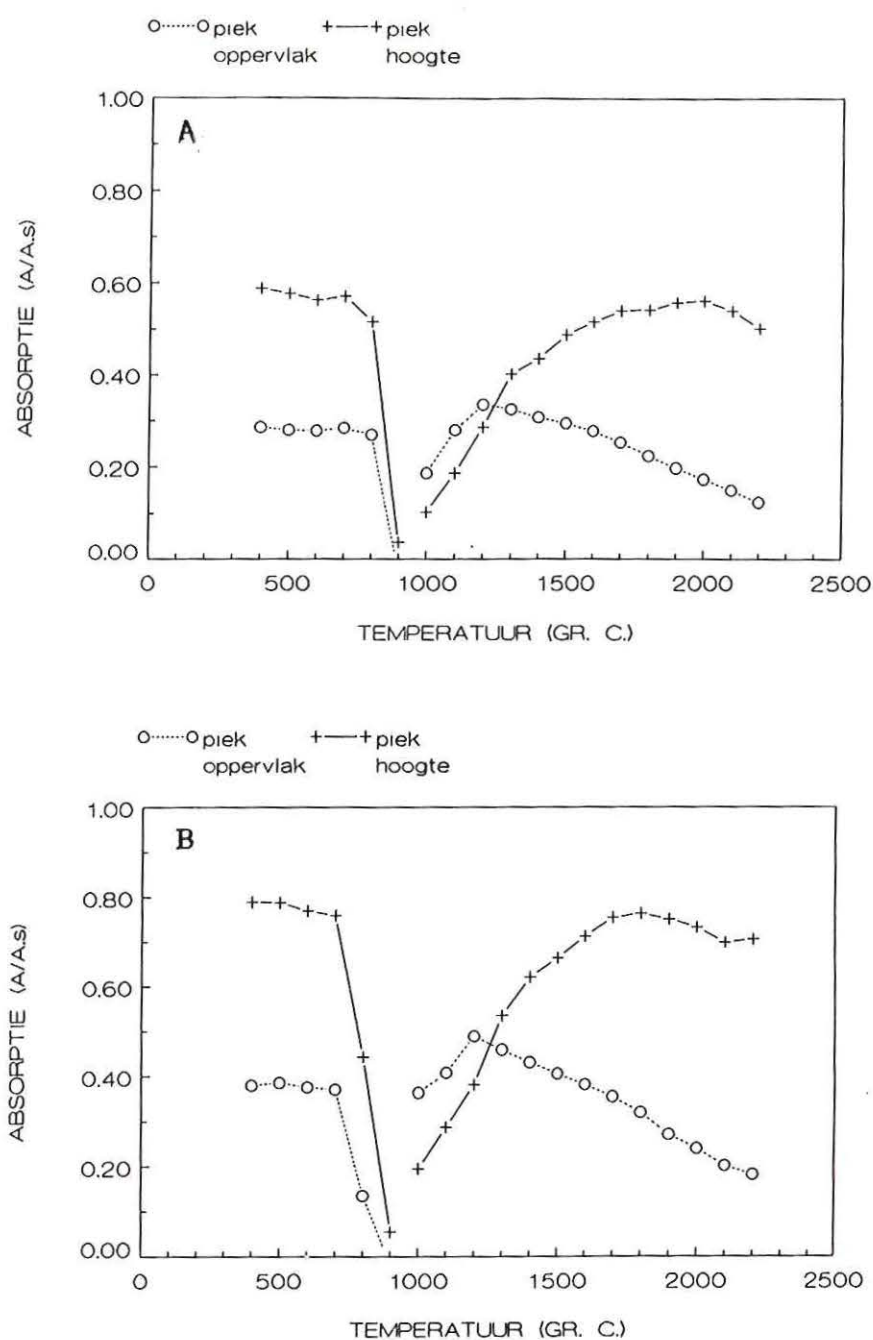
Toevoeging van 10 μl 0.25% ammoniumsulfaat leidt voor de onderzochte matrices tot éénduidige atomisatiesignalen. Verdere verhoging van de modifierconcentratie heeft geen positief effect.

In figuur 11 zijn de gecombineerde veras- en atomisatiecurves weergegeven voor mengvoer en voor sla. Tot een verastemperatuur van 700°C treden geen duidelijke verliezen op. Slechts een geringe verhoging van de verastemperatuur leidt reeds tot een halvering van het sigitaal voor het slamonster. In het verdere onderzoek is een verastemperatuur van 600°C toegepast. Achtergrond en sigitaalvorm zijn bij deze temperatuur vergelijkbaar met die bij een verastemperatuur van 700°C .

Standaardoplossingen zijn eveneens zonder verliezen tot een temperatuur van 600°C te verassen. Er is daarom geen reden om 'matrixmatching' met magnesiumnitraat toe te passen.

Uit de atomisatiecurves kan worden afgeleid, dat een maximale piekhoogte wordt bereikt bij een atomisatietemperatuur van $1700\text{--}1900^{\circ}\text{C}$. Op basis van deze resultaten is voor de piekhoogtemetingen verder een atomisatietemperatuur van 1800°C toegepast. Bij piekoppervlakmeting is het sigitaal maximaal bij een atomisatietemperatuur van $1200\text{--}1300^{\circ}\text{C}$.

In figuur 12 zijn, ter illustratie, de atomisatiesignalen weergegeven voor sla en voor vlees. Bij een atomisatietemperatuur van 1300°C treedt geen duidelijke overcompensatie op, terwijl ook voor vlees een éénduidig en kwantitatief bruikbaar sigitaal wordt verkregen. Laatstgenoemde is voor de eerder beschreven meetcondities in veel mindere mate het geval.



Figuur 11. Veras-/atomisatiecurves van A het mengvoeder- en B het slamonster

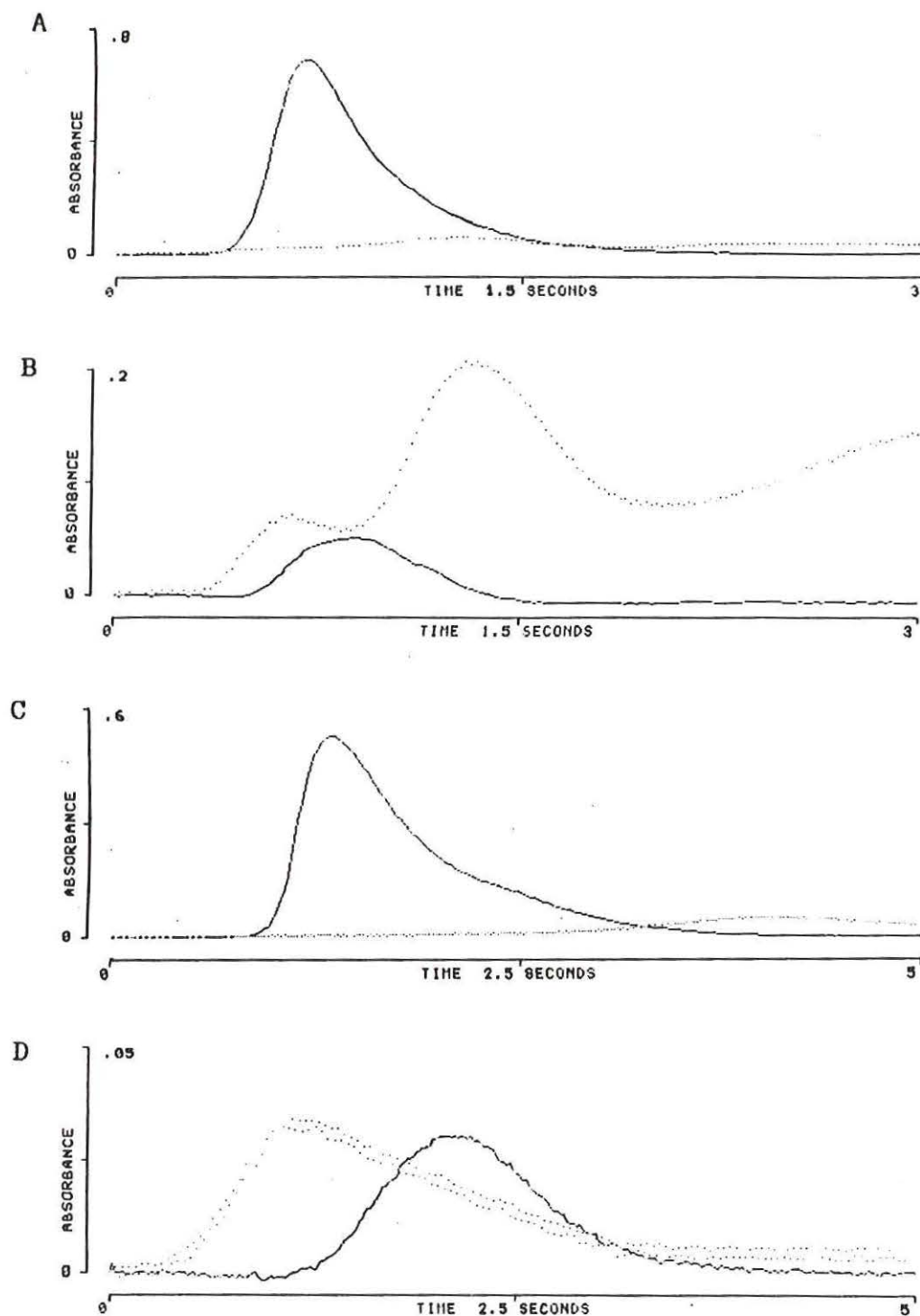
Monsterontsluiting: droge verassing

Atomisatie: platform

Matrixmodificatie: 25 μg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Atomisatietemperatuur tijdens het opnemen van de verascurve: 1600°C

Verastemperatuur tijdens het opnemen van de atomisatiecurve: 600°C



Figuur 12. Atomisatiesignalen van het slamonster (A,C) en het vleesmonster (B,D)

Monsterontsluiting: droge verassing

Atomisatie: platform

Matrixmodificatie: $25 \mu\text{g} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Veras-/atomisatietemperatuur A,B $600/1800^\circ\text{C}$ en C,D $600/1300^\circ\text{C}$

4.1.3 Vergelijkend monsteronderzoek

De in deze paragraaf beschreven cq. geoptimaliseerde methoden werden getest via de analyse van een beperkt aantal monsteroplossingen. Doel was na te gaan of de verschillende methoden tot niveauverschillen leiden. Tevens werd een vergelijking gemaakt tussen ijklijn- en standaardadditiemethode en tussen piekhoogte- en piekoppervlakmetingen.

In tabel 3 wordt een overzicht gegeven van de cadmiumconcentraties die met de verschillende methoden werden gevonden in de via een droge verassing verkregen destruat en van plantaardige en dierlijke produkten. Op basis van tabel 3 kan geconcludeerd worden, dat de verschillende methoden redelijk vergelijkbare resultaten geven. Dit toont aan dat overcompensatie voor deze monsters slechts een beperkt effect heeft op de kwantitatieve analyse. Het behoeft echter geen betoog, dat vanuit analytisch oogpunt een éénduidig signaal in combinatie met een goede achtergrondcorrectie de voorkeur heeft.

Bij toepassing van ammoniumdiwaterstoffsosfaat als modifier in combinatie met platform-atomisatie, kan overcompensatie optreden. De verschillen tussen piekhoogte- en piekoppervlakmetingen bij toepassing van ammoniumdiwaterstoffsosfaat als modifier en D_2 -achtergrondcorrectie worden voornamelijk veroorzaakt door een ontoereikende achtergrondcompensatie. Het ontstaan van een structurele achtergrond maakt ammoniumdiwaterstoffsosfaat minder geschikt als modifier bij toepassing van D_2 -achtergrondcorrectie en piekoppervlakmeting. Perkin Elmer (45) gaat bij zijn STPF-concept dan ook uit van matrixmodificatie met ammoniumdiwaterstoffsosfaat en magnesiumnitraat in combinatie met Zeeman-achtergrondcorrectie.

Genoemde effecten treden niet op bij ammoniumsulfaat. De resultaten van de piekhoogtemetingen tenderen voor deze modifier iets hoger te liggen dan die van de piekoppervlakmetingen. Ijklijn- en standaardadditiemethode leveren voor deze methode vergelijkbare gehalten op.

Tabel 3: Monsteronderzoek.

Cadmiumgehalten (mg/kg) bepaald met GFAAS.

Verschillende meetomstandigheden.

Destruaten verkregen middels droge verassing.

achtergrondcorrectie	D ₂		D ₂		D ₂		D ₂		D ₂		D ₂		Zeeman	
platform/off wall	off wall		off wall		platform		platform		platform		platform		platform	
matrixmodificatie	(NH ₄)H ₂ PO ₄		(NH ₄) ₂ SO ₄		(NH ₄)H ₂ PO ₄		(NH ₄)H ₂ PO ₄		(NH ₄) ₂ SO ₄		(NH ₄) ₂ SO ₄		(NH ₄)H ₂ PO ₄	
													+ Mg(NO ₃) ₂	
piekoppervlak/hoogte	piekhoogte		piekhoogte		piekhoogte		piekoppervlak		piekhoogte		piekoppervlak		piekoppervlak	
ijklijn/st. add.	ijklijn st. add.		ijklijn st. add.		ijklijn st. add.		ijklijn st. add.		ijklijn st. add.		ijklijn st. add.		ijklijn st. add.	
verastemperatuur (°C)	500	500	400	400	900	900	900	900	600	600	600	600	900	900
atomisatietemperatuur (°C)	2600	2600	2600	2600	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1300	1300	1600	1600
=====														
vlees	0.004	0.005	0.009	0.007	0.002	0.002			0.007	0.005	0.005	0.006	0.001*	
nier	0.95	0.87	0.87	0.89	0.90	0.97	0.90	0.95	0.88	0.91	0.84	0.86	0.68	0.96
aal	0.09	0.09	0.12	0.11	0.09	0.10	0.08	0.09	0.08	0.09	0.08	0.09	0.07	0.09
mossel	1.77	1.76	1.52	1.48	1.87	1.84	1.72	1.66	1.80	1.72	1.65	1.66	1.25	1.71
sla	1.02	1.13	0.94	0.90	0.89	0.96	0.85	0.87	1.00	0.91	0.83	0.90	0.64	0.94
erwt	0.15	0.14	0.14	0.12	0.14	0.14	0.12	0.12	0.13	0.13	0.12	0.14	0.08	0.14
sperzieboon (blik)	0.003	0.004	0.013	0.009	0.005	0.009			0.009	0.007	0.004	0.007	0.001*	
mengvoer	0.36	0.33	0.33	0.30	0.32	0.32	0.24	0.24	0.35	0.35	0.29	0.33	0.21	0.32

* Vanwege hoge achtergrond en lage cadmiumconcentratie
 2 X 20 ul monster in de grafietoven geïnjecteerd.
 Tijdens de verastap zuurstof i.p.v. argon door
 de grafietbuis geleid.

Opvallend zijn de tamelijk grote verschillen die worden gevonden tussen de resultaten van de ijklijn- en de standaardadditiemethode bij toepassing van Zeeman-achtergrondcorrectie en ammoniumdiwaterstoffosfaat als matrixmodifier. Er is geen nader onderzoek naar de oorzaak van dit verschil uitgevoerd. Zoals verderop in dit rapport zal blijken treedt dit effect niet op voor de via een natte destructie verkregen destruat.

Zoals reeds in 4.1.1 is vermeld treden bij off wall atomisatie gemakkelijk variaties in gevoeligheid op. Bij toepassing van een nieuw grafietbuisje neemt de gevoeligheid in eerste instantie toe, om vervolgens geleidelijk af te nemen. Dit noopt tot frequente standaardisering. Dit maakt de methode minder geschikt voor seriematig onderzoek. Bij gebruik van een nieuw buisje in combinatie met platform-atomisatie treedt in het begin ook een toename in gevoeligheid op. Daarna blijft vooral het piekoppervlak signaal echter veel langer stabiel. Dit aspect vertegenwoordigt een belangrijk voordeel van platform-atomisatie.

De levensduur van het pyrolytisch gecoate platform is beduidend langer dan die van het grafietbuisje.

Op basis van de in deze paragraaf beschreven onderzoeksresultaten kan worden geconcludeerd dat matrixmodificatie met ammoniumsulfaat in combinatie met platform-atomisatie van de onderzochte methoden het meest geschikt is voor de bepaling van cadmium, in via een droge verassing verkregen destruat van plantaardige en dierlijke produkten. Deze conclusie geldt alleen voor GFAAS met toepassing van D_2 -achtergrondcorrectie.

4.2 Monsterontsluiting: droge verassing met magnesiumnitraat

Magnesiumnitraat wordt veelvuldig toegepast als 'ashing aid' bij droge-verassingsprocedures. Toevoeging van magnesiumnitraat leidt tot een snellere en meer volledige verassing. Daarnaast wordt verlies van sommige elementen gedurende de verassingsprocedure voorkomen. Het gebruik van $Mg(NO_3)_2$ resulteert wel in een toename van de zoutconcentratie in de meetoplossing. Nader onderzoek moest aantonen in hoeverre dit zou leiden tot ernstige matrixeffecten.

4.2.1 Off wall atomisatie

A: Meting zonder matrixmodificatie

Alle onderzochte matrices geven signalen die uit meerdere pieken bestaan. Dit geldt ook voor ijkoplossingen die 12.5 mg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ per ml bevatten. Zoals reeds op basis van de in paragraaf 4.1.1 vermelde resultaten verwacht kon worden leidt ook hier off wall atomisatie zonder matrixmodificatie tot onbetrouwbare resultaten. Magnesium in de vorm van nitraat of oxide geeft een extra interferentie. Off wall atomisatie zonder matrixmodificatie is niet toepasbaar.

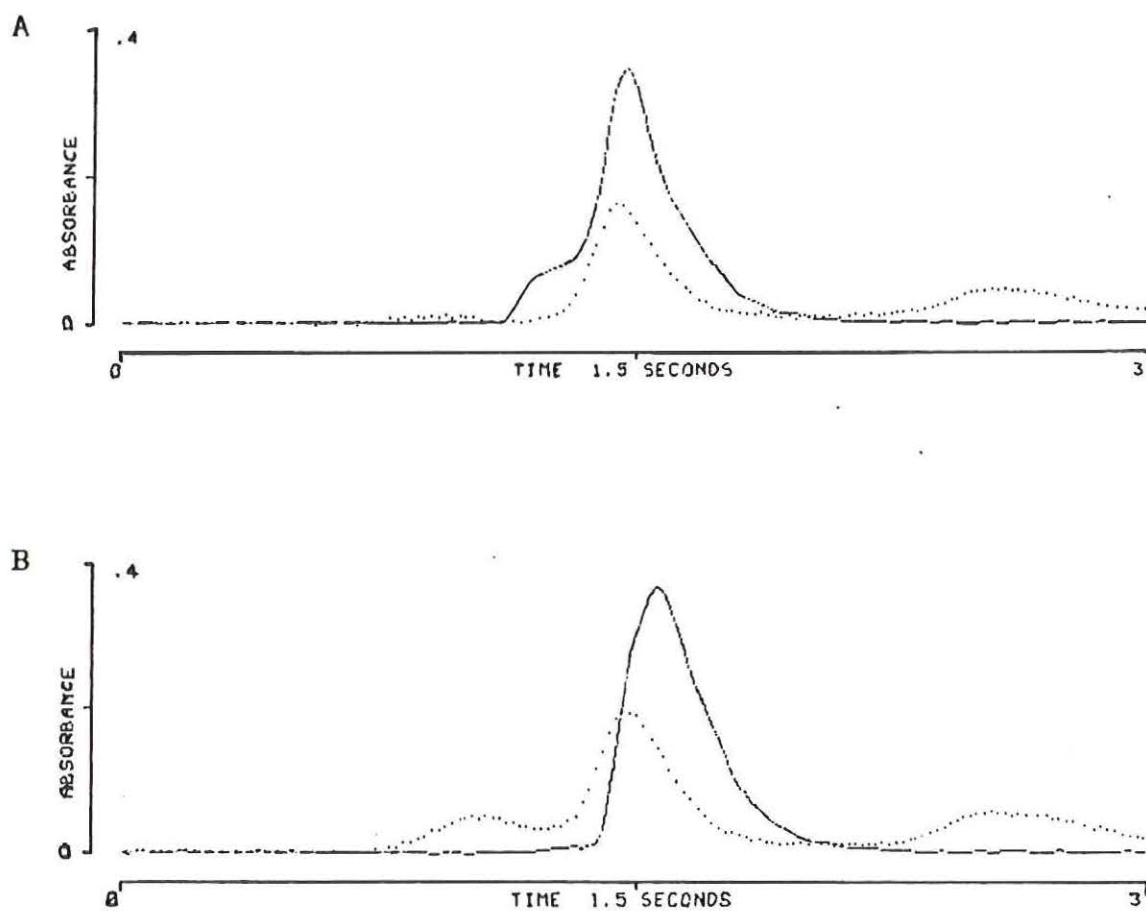
B: Meting met ammoniumdiwaterstoffosfaat als matrixmodifier

De resultaten wijken slechts in geringe mate af van die voor destruatien, die verkregen werden via een droge verassing zonder magnesiumnitraat. Bij toevoeging van 200 μg ammoniumdiwaterstoffosfaat wordt een éénduidig signaal verkregen en kan zonder verliezen verast worden tot ca. 700°C. De toepassing van de fosfaat-modifier leidt echter ook nu voor sommige monsters tot ernstige achtergrondproblemen (zie figuur 15), die alleen goed te corrigeren zijn m.b.v. het Zeeman-systeem. Toevoeging van magnesiumnitraat aan de standaarden leidde tot een verslechtering van de herhaalbaarheid, hetgeen o.a. wordt toegeschreven aan de wisselende piekvorm.

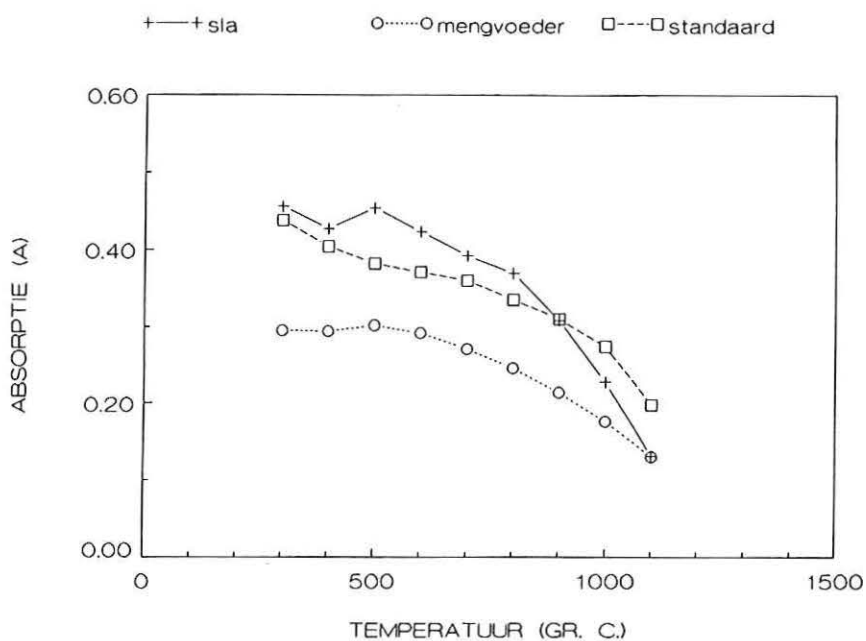
Op basis van bovenstaande resultaten werd deze methode weinig betrouwbaar geacht en werd geen verder onderzoek uitgevoerd.

C: Meting met ammoniumsulfaat als matrixmodifier

In figuur 13 wordt het atomisatiesignaal voor het slamonster gegeven in aanwezigheid van respectievelijk 100 en 200 μg ammoniumsulfaat. Uit deze figuur kan worden afgeleid, dat 100 μg (20 μl , 0.5%) ammoniumsulfaat onvoldoende is om een éénduidig signaal te verkrijgen. Voor de destruatien verkregen via een droge verassing zonder $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ was deze hoeveelheid modifier wel voldoende (zie 4.1.1).



Figuur 13. Effect van de hoeveelheid ammoniumsulfaat op het
 atomisatiesignaal van het slamonster
 Monsterontsluiting: droge verassing met magnesiumnitraat
 Atomisatie: off wall
 Matrixmodificatie: 1 100 μg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 2 200 μg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 Veras-/atomisatietemperatuur: 400/2600°C



Figuur 14. Verascurves van de monsters sla en mengvoer en van een standaardoplossing

Monsterontsluiting: droge verassing met magnesiumnitraat

Atomisatie: off wall

Matrixmodificatie: 200 μg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

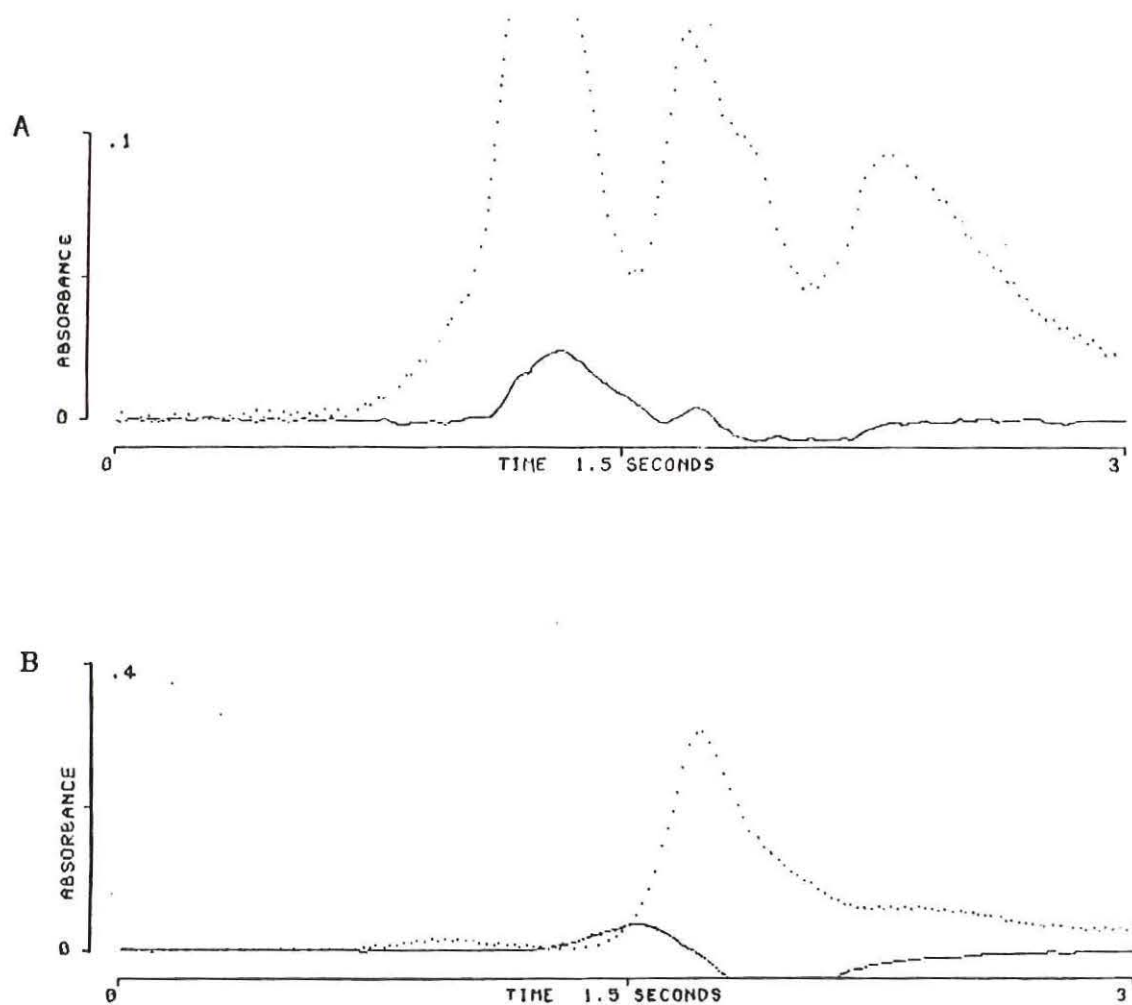
Atomisatietemperatuur: 2600°C

In figuur 14 zijn de verascurves voor het slamonster, mengvoer en een standaardoplossing weergegeven. Aan de standaard is 12.5 mg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$ toegevoegd. Voor zowel de standaard als de monsteroplossingen neemt de piekhoogte af bij toenemende verastemperatuur. Verhoging van de modifierconcentratie brengt hierin geen verandering. Evenals voor de destruatzen zonder magnesiumnitraat, wordt ook nu geen maximum gevonden in de atomisatiecurve.

Verdere metingen werden in eerste instantie uitgevoerd bij een verassen- en atomisatietemperatuur van respectievelijk 400 en 2600°C. Bij deze verasstemperatuur zijn de Cd-verliezen nog beperkt, terwijl de gekozen atomisatietemperatuur een compromis is tussen maximale piekhoogte en een acceptabele levensduur van het grafietbuisje. De slechte reproduceerbaarheid van off wall analyses werd in een later stadium van het onderzoek opnieuw duidelijk. Bij het vergelijkend monsteronderzoek bleek opeens verassing zonder Cd-verliezen mogelijk tot 700°C. E.e.a. is vermoedelijk in belangrijke mate gerelateerd aan de kwaliteit en ouderdom van het grafietbuisje.

De combinatie van magnesiumnitraat en ammoniumsulfaat leidt tot achtergrondproblemen, m.n. voor monsters met lage Cd-gehalten en blanco standaardoplossingen. Dit effect wordt geïllustreerd in figuur 15, waarin het signaal voor het vleesmonster is weergegeven in aanwezigheid van respectievelijk ammoniumfosfaat en ammoniumsulfaat.

Geconcludeerd kan worden dat het gebruik van magnesiumnitraat bij de verassing een negatieve invloed heeft op het atomisatieproces bij off wall atomisatie met ammoniumsulfaat als matrixmodifier.



Figuur 15. Atomisatiesignalen van het vleesmonster

Monsterontsluiting: droge verassing met magnesiumnitraat

Atomisatie: off wall

Matrixmodificatie: A 200 μg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

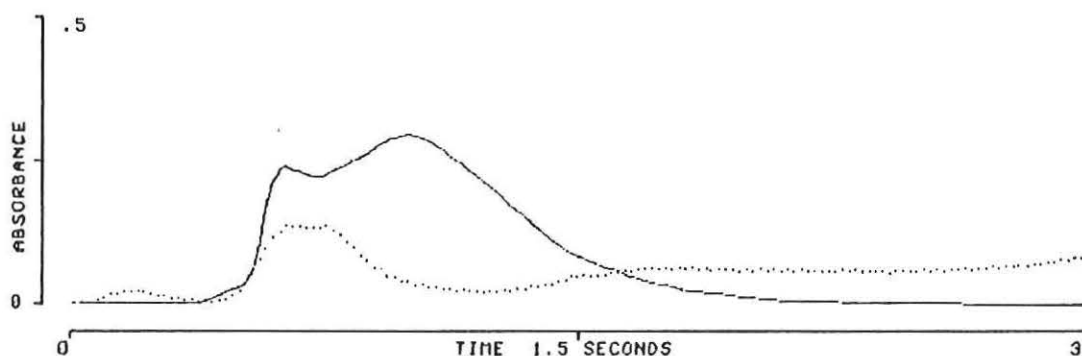
B 200 μg $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$

Veras-/atomisatietemperatuur: 700/2600°C

4.2.2 Platform-atomisatie

A: Meting zonder matrixmodificatie

Ook nu leidt toepassing van platform-atomisatie zonder matrixmodificatie niet tot een wezenlijke verbetering ten opzichte van off wall atomisatie. Ter illustratie is in figuur 16 het atomisatiesignaal voor sla weergegeven (veras temperatuur: 400°C , atomisatietemperatuur: 1800°C). Verder onderzoek in deze werd niet zinvol geacht.



Figuur 16. Atomatiesignaal van het slamonster

Monsterontsluiting: droge verassing met magnesiumnitraat

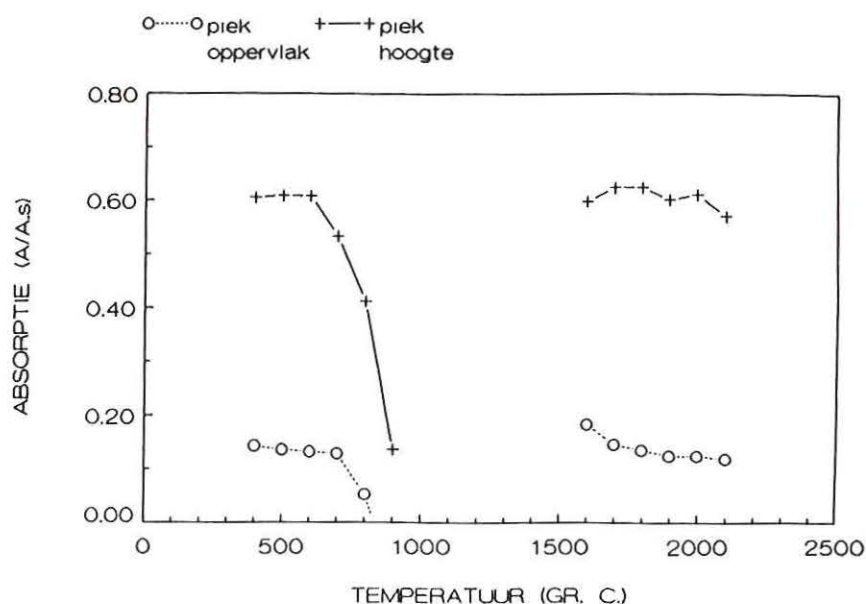
Atomisatie: platform

Matrixmodificatie: geen

Veras-/atomisatietemperatuur: $400/1800^{\circ}\text{C}$

B: Meting met ammoniumdiwaterstoffosfaat als matrixmodifier

Een 0.25% modifieroplossing is voldoende om het ontstaan van dubbele pieken te voorkomen. De piekvorm kan niettemin per meting iets variëren.



Figuur 17. Veras-/atomisatiecurves van het slamonster

Monsterontsluiting: droge verassing met magnesiumnitraat

Atomisatie: platform

Matrixmodificatie: 25 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Atomisatietemperatuur tijdens het opnemen van de verascurve: 1800°C

Verastemperatuur tijdens het opnemen van de atomisatiecurve: 400°C

In figuur 17 zijn de veras- en atomisatiecurves weergegeven voor het slamonster. De andere matrices vertonen een analoog beeld. Uit figuur 17 blijkt, dat zonder verliezen verast kan worden tot 500 á 600°C. Verhogen van de modifierconcentratie brengt hierin geen wezenlijke verandering. De destruatens verkregen via een droge verassing zonder magnesiumnitraat, konden bij dezelfde hoeveelheid modifier verast worden tot 900 á 1000°C. Het gedrag van de standaarden is nu analoog aan dat van de monsters (de standaarden bevatten 12.5 mg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$).

Bij zowel het opnemen van de veras- als van de atomisatiecurves bleek de reproduceerbaarheid van de metingen slecht. Dit werd o.a. veroorzaakt door de reeds genoemde veranderende piekvormen. Een verdere verhoging van de modifierconcentratie, zoals reeds gemeld, leidde niet tot een verhoging van de toepasbare verastemperatuur. Wel wordt een toenemende gevoeligheid waargenomen.

Voor monsteroplossingen (sla, mengvoer) wordt bij een 2%-ige modifieroplossing een maximaal signaal verkregen, voor standaarden bij een 3%-ige oplossing. Bij deze hoge modifierconcentraties ontstaat er aan de uiteinden van de grafiëtbuis een pluizig wit neerslag, de lenzen verontreinigen snel en op de conussen en lensbuizen wordt een roestbruin neerslag gevormd. Daarnaast is de reproduceerbaarheid van de metingen slecht en treden ernstige achtergrondproblemen op.

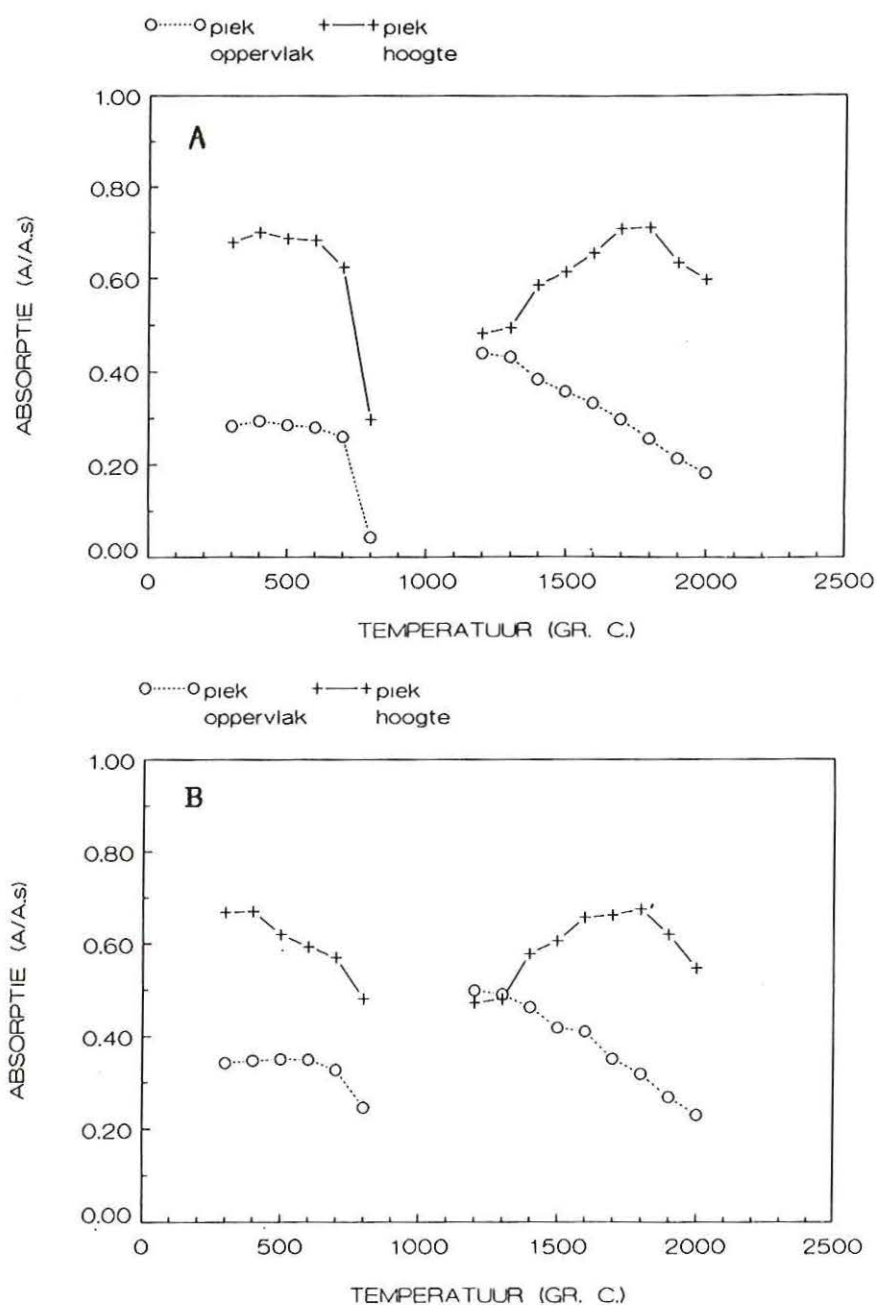
Naast bovengenoemde effecten werd een invloed van de 'ramp time' van de verasstep op de herhaalbaarheid van de metingen geconstateerd. Bij een 1%-ige modifieroplossing nam bij verlenging van de 'ramp time' van 10 s naar 20 s de relatieve standaarddeviatie van een 7-voudige meting van een standaardoplossing (extinctieniveau 0.3) af van 15% tot 2%. De achtergrond van dit effect werd niet nader onderzocht.

Op basis van de slechte reproduceerbaarheid en de ernstige achtergrondproblemen moet deze methode ongeschikt worden geacht voor de meting van destruat, die verkregen zijn via een droge verassing met magnesiumnitraat.

C: Meting met ammoniumsulfaat als matrixmodifier

Ook voor de destruat verkregen via een verassing met magnesiumnitraat is een 0.25%-ige modifieroplossing voldoende voor het verkrijgen van een éénduidig signaal.

De aanwezigheid van hoge magnesiumnitraat (of oxide) concentraties heeft echter wel invloed op de maximale verastemperatuur. In figuur 18 zijn de veras- en atomisatiecurves voor het slamonster en een standaardoplossing weergegeven. Aan de standaardoplossing is 12.5 mg/ml $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ toegevoegd. De piekhoogte neemt voor de standaardoplossing af bij verastemperaturen hoger dan 400°C. Het slamonster kan verast worden tot 600°C. Verhoging van de modifierconcentratie tot 0.5% resulteert slechts in een geringe verbetering. Voor de piekhoogtemetingen werd verder een verastemperatuur van 400°C toegepast. Bij piekoppervlakmetingen treden voor standaard en slamonster pas vanaf 600°C verliezen op. Dit verschil met piekhoogtemetingen wordt veroorzaakt door het feit, dat een veranderende piekvorm eerder invloed heeft op de piekhoogte dan op het piekoppervlak.



Figuur 18. Veras-/atomisatiecurves van A het slamonster

B een standaardoplossing

Monsterontsluiting: droge verassing met magnesiumnitraat

Atomisatie: platform

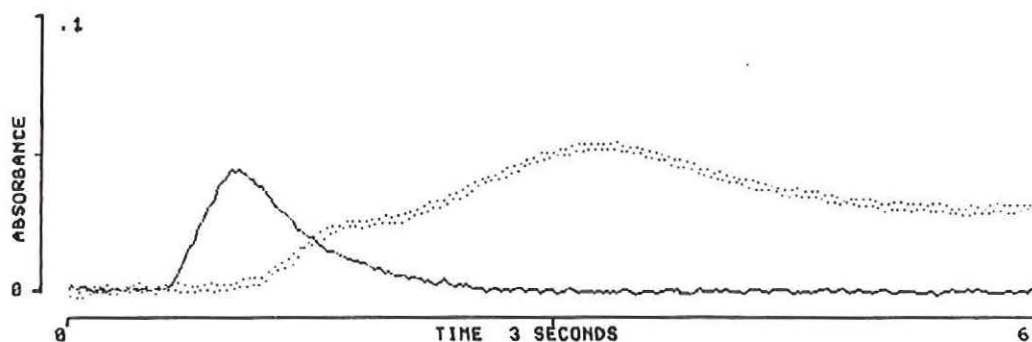
Matrixmodificatie: 25 μg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Atomisatietemperatuur tijdens het opnemen van de verascurve: 1700°C

Verastemperatuur tijdens het opnemen van de atomisatiecurve: 400°C

De destruatē zonder magnesiumnitraat konden zowel voor piekoppervlak- als piekhoogtemetingen zonder verliezen verast worden tot ca. 600°C (zie 4.1.2).

Voor piekoppervlakmetingen ligt de optimale atomisatietemperatuur bij 1200-1300°C. Gekozen is voor een temperatuur van 1300°C. Voor piekhoogtemetingen ligt de optimale atomisatietemperatuur bij 1700°C. In figuur 19 is het atomisatiesignaal voor het vleesmonster weergegeven. In een aantal gevallen werd voor deze destruatē bij meting met ammoniumsulfaat als modifier een pluizig wit neerslag aan de uiteinden van de grafietbuis waargenomen. Een dergelijk effect werd voor de destruatē zonder magnesiumnitraat niet waargenomen. De aard van dit neerslag is niet nader onderzocht.



Figuur 19. Atomisatiesignaal van het vleesmonster

Monsterontsluiting: droge verassing met magnesiumnitraat

Atomisatie: platform

Matrixmodificatie: 25 µg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Veras-/atomisatietemperatuur: 600/1300°C

4.2.3 Vergelijkend monsteronderzoek

Een aantal monsters plantaardige en dierlijke produkten werd geanalyseerd met ammoniumsulfaat als matrixmodifier. Uit het voorgaande is gebleken, dat matrixmodificatie met ammoniumdiwaterstoffosfaat voor deze monsters niet voldoet. De monsters werden tevens onderzocht m.b.v. Zeeman-AAS. De resultaten zijn weergegeven in tabel 4. Voor off wall atomisatie zijn de resultaten gegeven voor een verastemperatuur van zowel 400°C als 700°C. De achtergrond hiervan is uiteengezet in 4.2.1 (C).

Tabel 4: Monsteronderzoek.

Cadmiumgehalten (mg/kg) bepaald met GFAAS.

Verschillende meetomstandigheden.

Destruaten verkregen middels droge verassing met magnesiumnitraat.

achtergrondcorrectie	D ₂		D ₂		D ₂		D ₂		Zeeman	
platform/off wall	off wall		off wall		platform		platform		platform	
matrixmodificatie	(NH ₄) ₂ SO ₄		(NH ₄) ₂ SO ₄		(NH ₄) ₂ SO ₄		(NH ₄) ₂ SO ₄		(NH ₄)H ₂ PO ₄ + Mg(NO ₃) ₂	
piekoppervlak/hoogte	piekhoogte		piekhoogte		piekhoogte		piekoppervlak		piekoppervlak	
ijklijn/st.add.	ijklijn st.add.		ijklijn st.add.		ijklijn st.add.		ijklijn st.add.		ijklijn st.add.	
verastemperatuur (°C)	400	400	700	700	400	400	600	600	900	900
atomisatietemperatuur (°C)	2600	2600	2600	2600	1700	1700	1300	1300	1800	1800
=====										
vlees	0.003		0.003		0.004	0.003	0.004	0.003	0.001*	
nier	0.77	0.73	0.82	0.89	0.85	1.02	0.85	1.02	0.63	0.92
mossel	1.70	1.67	1.49	1.69	1.77	1.72	1.77	1.72	1.20	1.75
sla	0.84	0.73	0.84	0.88	0.86	0.95	0.86	0.95	0.59	1.18
erwt	0.12	0.10	0.11	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12	0.06	0.13
sperzieboon (blik)	0.002		0.002		0.005	0.005	0.005	0.005	0.002*	
mengvoer	0.29	0.32	0.29	0.30	0.33	0.31	0.33	0.31	0.18	0.28

* Vanwege hoge achtergrond en lage cadmiumconcentratie
 2 X 20 ul monster in de grafietoven geïnjecteerd.
 Tijdens de verasstep zuurstof i.p.v. argon door
 de grafietbuis geleid.

De resultaten van de verschillende methoden met D_2 -achtergrond-correctie zijn redelijk vergelijkbaar. Bij platform-atomisatie tenderen de resultaten van piekhoogtemetingen in combinatie met standaardadditie iets hoger te liggen, m.n. voor het mossel- en niermonster. De verschillen zijn echter gering (<10%).

Bij de toegepaste Zeeman-AAS methode liggen ook voor deze destruatens de resultaten van de standaardadditie duidelijk hoger dan die van de ijklijn. De afwijking varieert per type monster en ligt gemiddeld op ca. 40%. Dit is vergelijkbaar met de resultaten voor de destruatens zonder magnesiumnitraat.

4.3 Monsterontsluiting: natte destructie met zwavelzuur, salpeterzuur en perchloorzuur

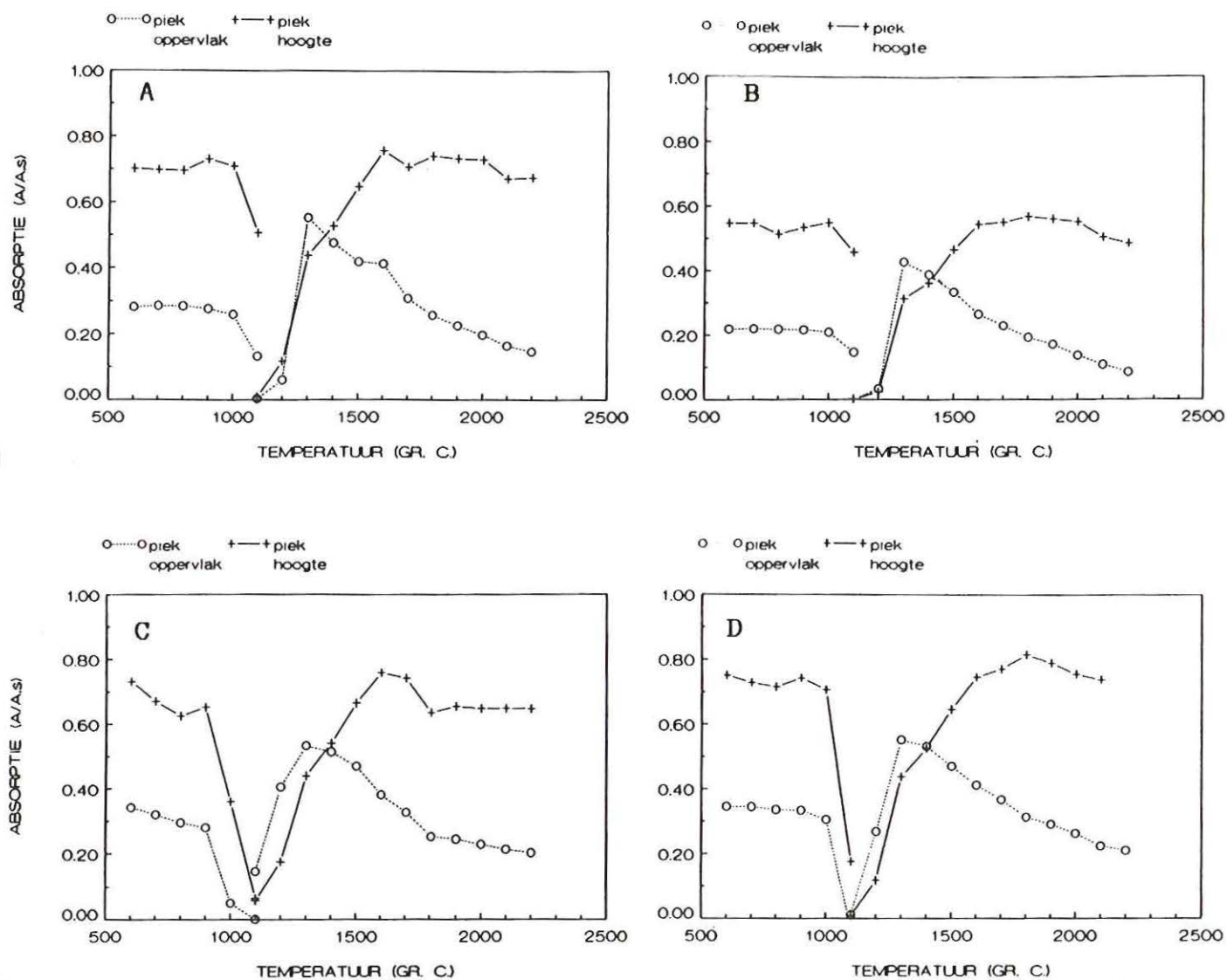
Op basis van de in 4.1 en 4.2 vermelde resultaten werd voor de via een natte destructie verkregen destruatens alleen platform-atomisatie met matrixmodificatie nader onderzocht.

4.3.1 Platform-atomisatie

A: Meting met ammoniumdiwaterstoffosfaat als matrixmodificator

Bij deze experimenten werd gebruik gemaakt van een modifieroplossing met een concentratie van 0.5%. Er werd geen nader onderzoek uitgevoerd naar het effect van het verhogen of verlagen van deze concentratie. Evenals voor de destruatens verkregen via een verassing zonder magnesiumnitraat, werd ook nu een afwijkend atomisatie-gedrag van de standaarden t.o.v. de monsters waargenomen. De veras- en atomisatiecurves zijn in figuur 20 weergegeven voor het sla- en het mengvoedermonster en voor een standaardoplossing (2.5% H_2SO_4).

Het sla- en het mengvoedermonster kunnen verast worden tot 900 á 1000°C. Bij de standaardoplossing treden reeds bij lagere verastemperaturen Cd-verliezen op. Toevoeging van magnesiumnitraat aan de standaardoplossing leidt tot een met de monsteroplossingen vergelijkbaar atomisatiegedrag (zie figuur 20D). Op basis van de in 4.2.1 beschreven resultaten werd 0.6 mg $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O/ml$ toegevoegd. Uit figuur 20D kan worden afgeleid dat deze hoeveelheid ook voor een standaardoplossing in 2.5% H_2SO_4 toereikend is.



Figuur 20. Veras-/atomisatiecurves van A het slamonster

B het mengvoedermonster

C een standaard zonder $Mg(NO_3)_2$

D een standaard met $Mg(NO_3)_2$

Monsterontsluiting: natte destructie

Atomisatie: platform

Matrixmodificatie: $50 \mu g (NH_4)_2H_2PO_4$

Atomisatietemperatuur tijdens het opnemen van de verascurve: $1700^\circ C$

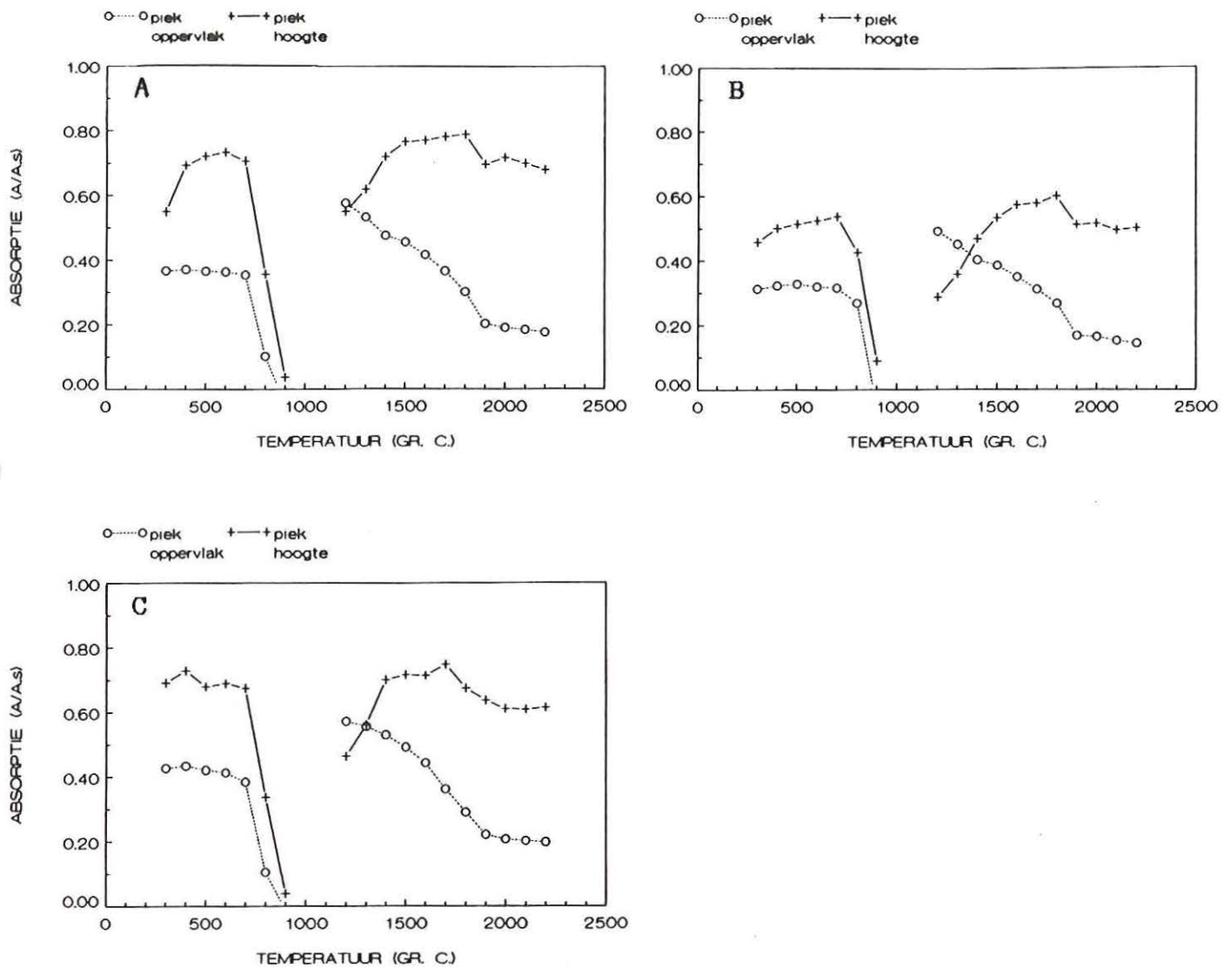
Verastemperatuur tijdens het opnemen van de atomisatiecurve: $900^\circ C$

Voor wat betreft de optimale verastemperatuur vertonen piekhoogte- en piekoppervlakmetingen een analoog gedrag. De achtergrond neemt af met toenemende verastemperatuur tot 700°C . De vorm van de achtergrond is vergelijkbaar met die van de destruatens verkregen met droge verassing (zonder magnesiumnitraat). De optimale atomisatietemperatuur ligt voor piekhoogtemetingen bij $1700\text{--}2000^{\circ}\text{C}$. Voor het monsteronderzoek is een atomisatietemperatuur van 1800°C toegepast.

Voor piekoppervlakmetingen wordt een maximum bereikt bij een atomisatietemperatuur van 1300°C . Bij lagere temperaturen is het signaal zo traag dat een deel van het cadmium pas tijdens de uitstookstap wordt geatomiseerd. Bij hogere temperaturen neemt het piekoppervlak snel af onder meer doordat het signaal na de cadmium-piek onder de basislijn verdwijnt.

B: Meting met ammoniumsulfaat als matrixmodifier

Er werd bij deze experimenten gebruik gemaakt van een 0.25%-ige modifieroplossing. De hoeveelheid modifier werd niet verder geoptimaliseerd.



Figuur 21. Veras-/atomisatiecurves van A het slamonster

B het mengvoedermonster

C een standaard zonder $Mg(NO_3)_2$

Monsterontsluiting: natte destructie

Atomisatie: platform

Matrixmodificatie: $25 \mu g (NH_4)_2SO_4$

Atomisatietemperatuur tijdens het opnemen van de verascurve: $1600^\circ C$

Verastemperatuur tijdens het opnemen van de atomisatiecurve: $600^\circ C$

In figuur 21 worden de veras- en atomisatiecurves gegeven voor sla, mengvoeder en een standaardoplossing (2.5% H_2SO_4). In eerste instantie neemt de piekhoogte toe bij stijgende verastemperatuur. Dit is het gevolg van de slechte piekvorm bij lage verastemperaturen ($<400^{\circ}C$). Bij piekoppervlakmeting treedt dit effect niet op. Vanaf een verastemperatuur van $500^{\circ}C$ is de achtergrond zeer beperkt.

Voor zowel de monsters als de standaardoplossingen treden geen Cd-verliezen op tot een verastemperatuur van $600-700^{\circ}C$. Evenals bij de droge verassingsdestruaten is er ook nu bij het gebruik van ammoniumsulfaat geen noodzaak tot het toevoegen van magnesiumnitraat aan de standaarden. Het gedrag van monsters en standaarden is vergelijkbaar. De atomisatiecurve bereikt in geval van piekhoogtemetingen een maximum bij $1600-1800^{\circ}C$. Het piekoppervlak neemt af bij toenemende atomisatietemperatuur. Voor analyses van de monsters (4.3.2) zijn een veras- en een atomisatietemperatuur toegepast van respectievelijk 600 en $1700^{\circ}C$.

4.3.2 Vergelijkend monsteronderzoek

Het monsteronderzoek werd gestoord door het optreden van hoge blanco's, veroorzaakt door het zwavelzuur. De metingen werden niet gecorrigeerd voor deze blanco's, met uitzondering van de Zeeman-AAS metingen, waarvoor zowel de gecorrigeerde als de niet-gecorrigeerde resultaten worden gegeven (tabel 5). De gevonden gehalten kunnen dan ook niet zonder meer vergeleken worden met de resultaten voor de andere destruaten. Het gaat hierbij meer om een niveau-vergelijking van de in deze paragraaf beschreven methoden.

Tabel 5: Monsteronderzoek:

Cadmiumgehalten (mg/kg) bepaald met GFAAS

Verschillende meetomstandigheden.

Destruaten verkregen middels destructie met

zwavelzuur, salpeterzuur en perchloorzuur.

achtergrondcorrectie	D ₂		D ₂		D ₂		D ₂		Zeeman		Zeeman *	
platform/off wall	platform		platform		platform		platform		platform		platform	
matrixmodificatie	(NH ₄)H ₂ PO ₄		(NH ₄)H ₂ PO ₄		(NH ₄) ₂ SO ₄		(NH ₄) ₂ SO ₄		(NH ₄)H ₂ PO ₄		(NH ₄)H ₂ PO ₄	
	Mg(NO ₃) ₂		Mg(NO ₃) ₂		Mg(NO ₃) ₂		Mg(NO ₃) ₂		Mg(NO ₃) ₂		Mg(NO ₃) ₂	
piekoppervlak/hoogte	piekhoogte		piekoppervlak		piekhoogte		piekoppervlak		piekoppervlak		piekoppervlak	
ijklijn/st.add.	ijklijn st.add.		ijklijn st.add.		ijklijn st.add.		ijklijn st.add.		ijklijn st.add.		ijklijn st.add.	
verastemperatuur (°C)	900	900	900	900	600	600	600	600	900	900	900	900
atomisatietemperatuur (°C)	1800	1800	1800	1800	1700	1700	1700	1700	1600	1600	1600	1600
=====												
nier	0.94	0.95	0.87	0.83	1.13	0.98	0.94	0.97	1.01	1.04	0.86	0.87
aal	0.16	0.16	0.12	0.12	0.14	0.12	0.11	0.12	0.15	0.15	0.10	0.09
mossel	1.67	1.66	1.49	1.44	1.89	1.64	1.52	1.60	1.78	1.67	1.64	1.54
sla	0.98	1.07	0.77	0.74	1.08	1.06	0.92	1.00	1.10	1.09	0.97	0.93
erwt	0.12	0.12	0.12	0.10	0.18	0.15	0.16	0.16	0.18	0.18	0.13	0.12
mengvoer	0.31	0.32	0.22	0.20	0.40	0.36	0.36	0.37	0.55	0.57	0.50	0.51

* Gehalten gecorigeerd voor (hoge) blanco.

De metingen met D_2 -achtergrondcorrectie zijn uitgevoerd onder de voor piekhoogtemetingen optimale omstandigheden. De optimale atomisatietemperaturen voor piekoppervlakmetingen liggen lager. E.e.a. resulteerde o.a. in negatieve signalen voor de blancostandaardoplossing. Hoewel hiervoor werd gecorrigeerd zou meting onder voor piekoppervlak optimale omstandigheden mogelijk iets andere resultaten opleveren.

Bij toepassing van ammoniumdiwaterstoffosfaat als modifier liggen de resultaten van piekoppervlakmetingen lager dan die van piekhoogtemetingen. Ijklijn- en standaardadditiemethode leveren vergelijkbare resultaten op. Dit is deels te wijten aan de niet optimale atomisatietemperatuur.

De gehalten verkregen met piekhoogtemetingen en ijklijnmethode liggen bij toepassing van ammoniumsulfaat als modifier aan de hoge kant. Standaardadditie levert gehalten op die vergelijkbaar zijn met piekoppervlakmetingen (ijklijn en standaardadditie).

Voor deze destruatens leveren ijklijn en standaardadditie bij toepassing van de Zeeman-AAS methode vergelijkbare gehalten op. Dit in tegenstelling tot de destruatens die verkregen werden via een droge verassing (zie 4.1.3 en 4.2.3).

In z'n algemeenheid zijn de resultaten van de verschillende methodes redelijk vergelijkbaar. De in het begin van deze paragraaf genoemde problematiek met de blanco's verhindert een meer zorgvuldige niveauvergelijking.

4.4 Toepassing van 'cooldown-step' en 'quick-step'

4.4.1 Cooldown-step

Bij de toepassing van de 'cooldown-step' wordt het grafietbuisje na de verasstep afgekoeld waarna via 'maximum power heating' zeer snel wordt opgewarmd tot de atomisatietemperatuur. Dit zou moeten leiden tot atomisatie onder meer isotherme omstandigheden, omdat de grafietbuis en het gas sneller de atomisatietemperatuur bereiken dan het platform met het monster.

In de oriënterende experimenten werd gebruik gemaakt van matrixmodificatie met 0.25% ammoniumsulfaat. De grafietoven werd na de verasstep afgekoeld tot kamertemperatuur (20°C, ramp time: 1 s, hold time: 10 s).

Vervolgens werd geatomiseerd bij 1700°C. Deze temperatuur werd gekozen omdat er bij 1300°C (de optimale atomisatietemperatuur bij piekoppervlakmetingen) geen problemen zijn met het D₂-achtergrondcorrectiesysteem en het eventuele effect van de cooldown-step minder duidelijk zou zijn.

De toepassing van de cooldown-step leidt tot een verschuiving van de achtergrond t.o.v. het atomisatiesignaal. Dit wordt voor het mengvoedermonster geïllustreerd in figuur 22. De intensiteit van het achtergrondsignaal blijft ongeveer gelijk.

Bij het vleesmonster treedt juist in sterke mate overcompensatie op. Zonder cooldown-step is dit effect duidelijk minder (fig. 23).

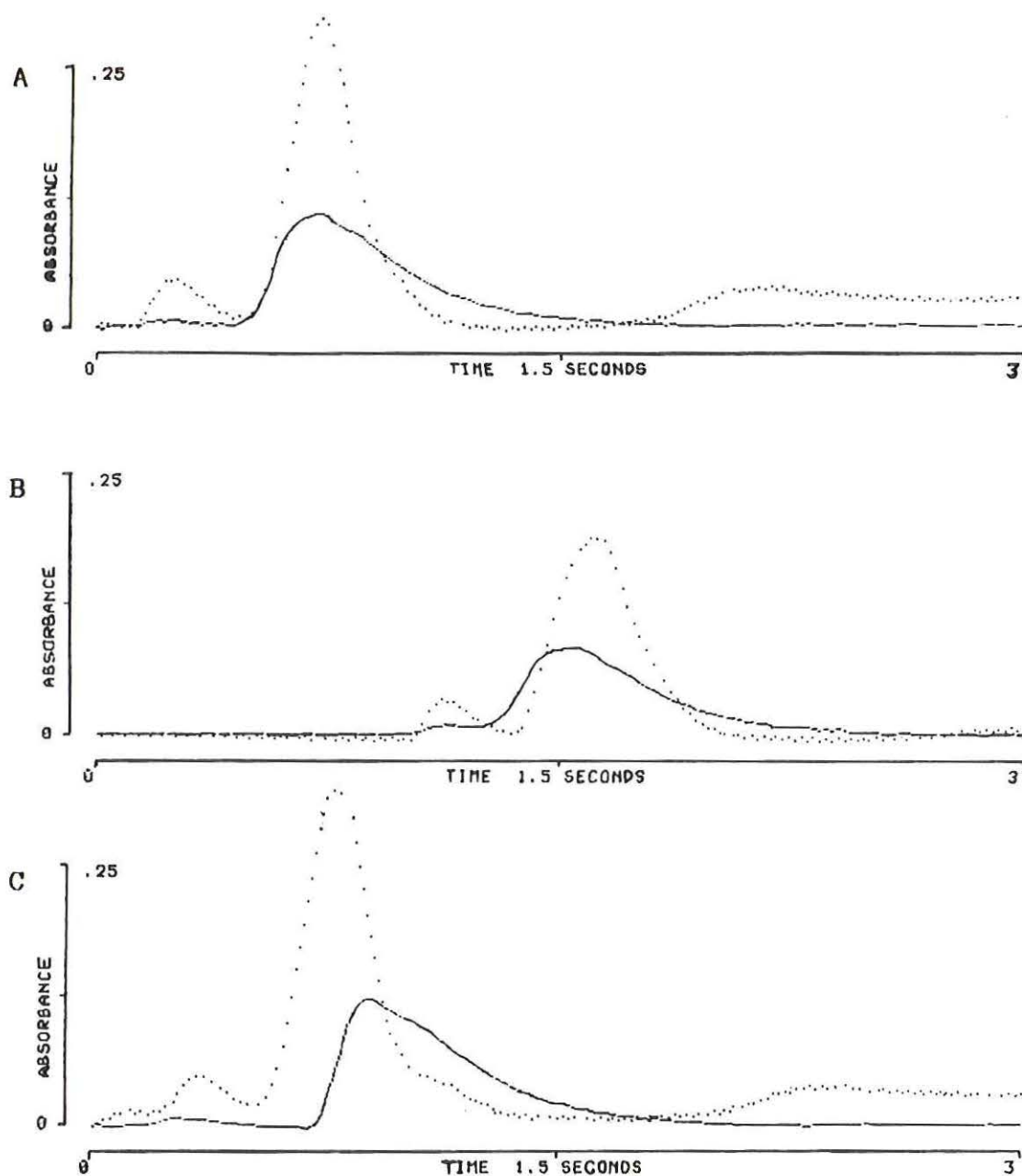
In hoeverre de cooldown-step voor de te onderzoeken monsters een verbetering in de detectie zal geven, kan op basis van deze oriënterende experimenten niet met zekerheid worden vastgesteld. De eerste resultaten zijn weinig veelbelovend. Optimalisatie van de toe te passen cooldown-temperatuur zou verbetering kunnen geven. De instelling van deze temperatuur is van invloed op de mate waarin de achtergrond verschuift t.o.v. het atomisatiesignaal.

4.4.2 Quick-step

Bij de 'quick-step' wordt een korte stap ingelast tussen de verassing en de atomisatie. De temperatuur ligt tussen de veras- en de atomisatietemperatuur en wordt zo hoog en kort gekozen, dat nog geen duidelijke verliezen optreden. Ook dit zou moeten leiden tot atomisatie onder meer isotherme omstandigheden (zie ook Hs. 2).

De oriënterende experimenten werden uitgevoerd met 0.25% ammoniumsulfaat als matrixmodifier. Tussen 800 en 1500°C werd een zgn. "quick-step"-temperatuurcurve opgenomen. De veras- en atomisatietemperatuur bedroegen respectievelijk 400 en 1700°C. Deze atomisatietemperatuur (piekhoogteomstandigheden) werd gekozen omdat bij een atomisatietemperatuur van 1300°C (piekoppervlakomstandigheden) al een goed signaal wordt verkregen, ook voor het vleesmonster.

Bij verhoging van de 'quick-step'-temperatuur van 800 naar 1500°C neemt de piekhoogte geleidelijk af met ca. 15%.



Figuur 22. Atomisatiesignalen van het mengvoedermonster

Monsterontsluiting: droge verassing met $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

Atomisatie: platform

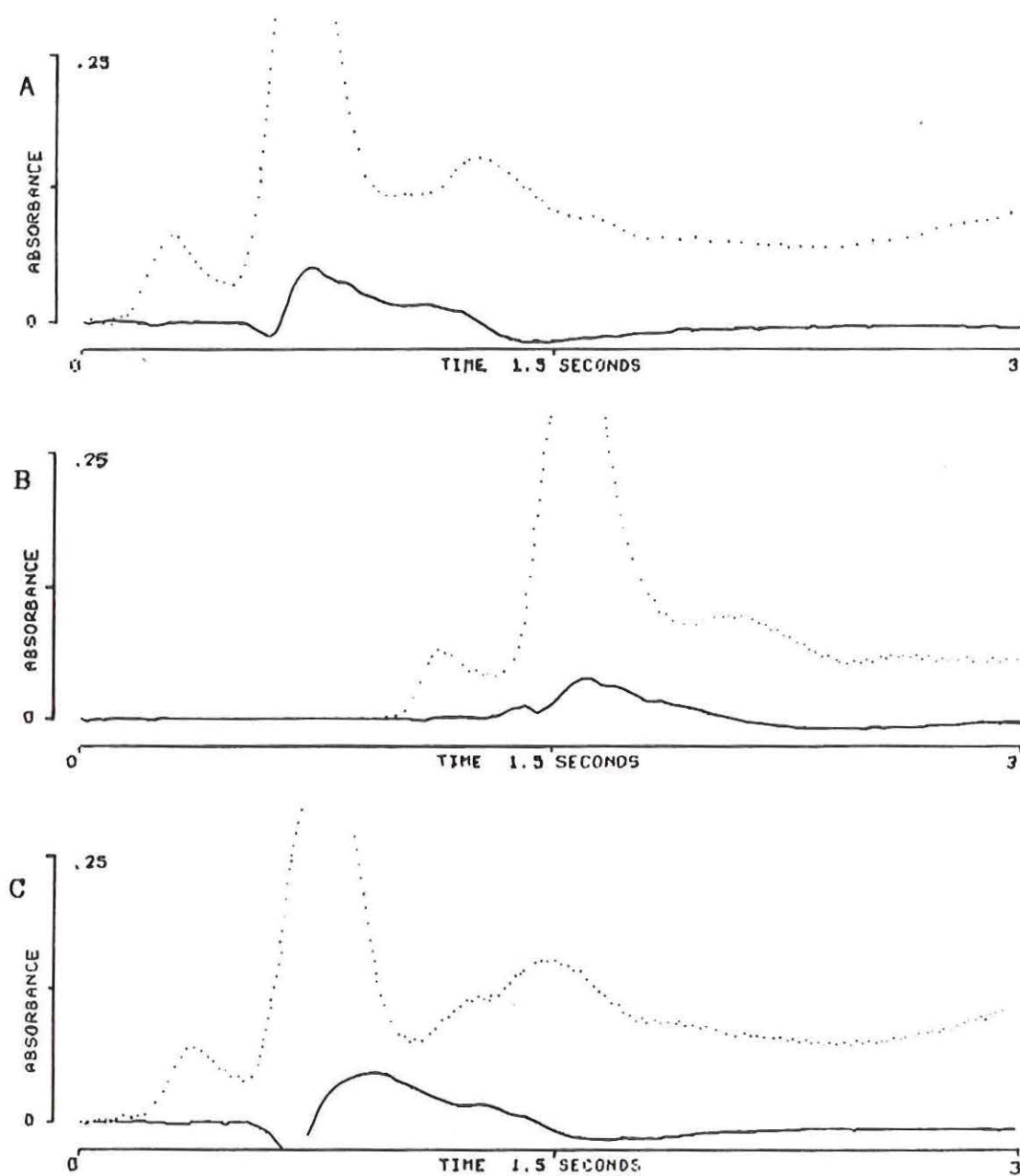
Matrixmodificatie: $25 \mu\text{g} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Veras-/atomisatietemperatuur: $400/1700^\circ\text{C}$

A normale meetomstandigheden

B quick-step (-1 Read)

C cooldown-step



Figuur 23. Atomisatiesignalen van het vleesmonster

Monsterontsluiting: droge verassing met $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

Atomisatie: platform

Matrixmodificatie: $25 \mu\text{g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Veras-/atomisatietemperatuur: $400/1700^\circ\text{C}$

A normale meetomstandigheden

B quick-step (-1 Read)

C cooldown-step

De metingen zijn verder uitgevoerd met toepassing van een quick-step temperatuur van 1200°C (ramp time 2 s, hold time 2 s). Om een goede basislijninstelling te krijgen werd het meetsignaal geregistreerd vanaf 1 seconde voor de atomisatiestap.

Toepassing van de quick-step leidt tot een reductie van het achtergrondsignaal. Ook de intensiteit van het atomisatiesignaal neemt echter af. Achtergrond en meetsignaal worden niet beter van elkaar gescheiden. E.e.a. wordt voor het mengvoedermonster en het vleesmonster nader geïllustreerd in de figuren 22 en 23.

4.5 Meting met palladiumnitraat als matrixmodifier

De experimenten met palladiumnitraat als matrixmodifier werden gestoord door de ernstige contaminatie van deze verbinding met cadmium. Tevens leverde de slechte oplosbaarheid van de stof problemen op. Uit de resultaten van de oriënterende experimenten kan dan ook weinig worden afgeleid. Voor vlees en sperziebonen leek wel een reductie van het achtergrondsignaal op te treden. Door de eerder genoemde problemen werd dit onderzoek niet voortgezet.

4.6 Conclusies m.b.t. het optimalisatie-onderzoek

Op basis van de in dit hoofdstuk beschreven onderzoeksresultaten kan het volgende worden geconcludeerd:

- De reproduceerbaarheid van de metingen bij off wall atomisatie is matig tot slecht. De kwaliteit en ouderdom van het grafietbuisje vormen een te kritische factor. Een standaard additie procedure in combinatie met matrixmodificatie is eventueel toepasbaar.
- Meting zonder matrixmodificatie geeft slechte resultaten. De pieken zijn niet éénduidig en er treedt overcompensatie op bij de toepassing van D_2 -achtergrondcorrectie. Platform-atomisatie zonder matrixmodificatie levert geen verbetering op.
- Toepassing van ammoniumdiwaterstoffsosfaat als matrixmodifier levert redelijke resultaten op. De verkregen piekvormen wijzen op een éénduidig atomisatiegedrag. Ammoniumdiwaterstoffsosfaat kan in combinatie met de matrix, aanleiding geven tot gestructureerde achtergrond.

Voor een goede compensatie van deze achtergrond is Zeeman-correctie nodig.

Verder zou het zinvol zijn geweest om de monsters bij een lagere atomisatie-temperatuur te analyseren.

Voor de standaarden moet 'matrix-matching' met magnesiumnitraat worden toegepast. Destruaten verkregen via een droge verassing met magnesiumnitraat worden gemeten t.o.v. standaarden die eenzelfde concentratie magnesium bevatten als de monsters.

-Bij toepassing van D_2 -achtergrondcorrectie worden de beste resultaten verkregen met atomisatie vanaf een platform in combinatie met matrixmodificatie met ammoniumsulfaat. Eénduidige atomisatiesignalen voor alle onderzochte matrices worden verkregen, zonder problemen met de achtergrondcorrectie, wanneer bij de optimale atomisatietemperatuur voor piekoppervlakmeting wordt gekozen. De methode voldoet ook voor destruatens verkregen via een droge verassing met magnesiumnitraat.

-De quick-step en de cooldown-step methoden zijn onvoldoende onderzocht. De eerste resultaten waren weinig veelbelovend.

Met palladiumnitraat ontstonden problemen door contaminatie.

Mede i.v.m. de goede resultaten van de bovengenoemde methode met ammoniumsulfaat, is er geen directe aanleiding om dit onderzoek voort te zetten.

Op basis van bovenstaande conclusies werd besloten de methode platform-atomisatie/matrixmodificatie met ammoniumsulfaat te selecteren voor verder onderzoek met een breed scala aan matrices. De resultaten van dit onderzoek worden beschreven in hoofdstuk 5.

5 RESULTATEN EN DISCUSSIE II

MONSTERONDERZOEK

Op basis van het voorgaande onderzoek is besloten de methode platform-atomisatie/matrixmodificatie met ammoniumsulfaat te selecteren voor verder onderzoek. De volgende conclusies met betrekking tot deze methode zijn uit het voorgaande onderzoek getrokken: ijklijn- en standaardadditiemethode, piekoppervlak- en piekhoogtemeting geven voor de onderzochte matrices vergelijkbare resultaten. Toepassing van

magnesiumnitraat als 'ashing-aid' levert geen extra problemen op. Doel is te onderzoeken in hoeverre de methode breed toepasbaar is. Dit is onderzocht door 25 monsters te analyseren met de geoptimaliseerde methode en de gevonden gehalten te vergelijken met 2 reeds bestaande en min of meer onafhankelijke methoden.

De in 3.2 vermelde 25 monsters zijn gedestruëerd d.m.v. een droge verassing met en zonder toevoeging van magnesiumnitraat en m.b.v. een zuurdestructie (zie 3.4).

De destruatens verkregen met droge verassing zijn geanalyseerd met Deuterium grafietoven-AAS. De gehalten zijn bepaald m.b.v. piekoppervlak- en piekhoogtemeting en zowel een ijklijn- als een standaardadditiemethode.

De destruatens verkregen met een zuurdestructie zijn geanalyseerd met Zeeman grafietoven-AAS. De gehalten zijn via piekoppervlak/ijklijn-meting bepaald. In een aantal monsters is het cadmiumgehalte m.b.v. piekoppervlak/standaardadditie-meting bepaald.

Een aantal destruatens verkregen met droge verassing zijn bovendien geanalyseerd met DPASV (piekhoogte/standaardadditie-meting).

In tabel 6 zijn de instellingen vermeld voor de toegepaste grafietovenmethoden. De DPASV-methode is beschreven in referentie 41.

Tabel 6. Instellingen grafietoven-AAS apparatuur

	AAS 5000	AAS 5000	ZAAS 3030
=====			
Achtergrondcorrectie	D ₂	D ₂	Zeeman
Meting	piekhoogte	piekoppervlak	piekoppervlak
Grafietoven	HGA 500	HGA 500	HGA 600
Grafietbuis	platform	platform	platform
Spoelgas	stikstof	stikstof	argon
Gassnelheid tijdens atomisatie (ml/min) ¹	0	0	0
Droogtemperatuur (°C)	120	120	100
Ramp time (s)	10	10	10
Hold time (s)	20	20	20
Tussentemperatuur (°C)	200	200	140
Ramp time (s)	15	15	10
Hold time (s)	0	0	20
Verastemperatuur (°C)	600/400 ²	600/600 ²	900
Ramp time (s)	10	10	30
Hold time (s)	20	20	30
Atomisatietemperatuur (°C)	1800/1700 ²	1300/1300 ²	1600 ³
Ramp-time (s)	0	0	0
Hold-time (s)	4	6	4
Injectievolume (µl)			
meetoplossing	10	10	20
modifier	10	10	10
Toegepaste modifier	0.25% (NH ₄) ₂ SO ₄	0.25% (NH ₄) ₂ SO ₄	2% (NH ₄)H ₂ PO ₄ / 0.25% Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O

¹ Gassnelheid tijdens droog- en verasstap: 300 ml/min.

² Temperatuur van destruatien verkregen zonder resp. met toevoeging van Mg(NO₃)₂ als 'ashing aid'.

³ Vóór de atomisatiestap is een cooldown-step (temperatuur: 300°C, 5 s) ingelast.

De resultaten van het monsteronderzoek met GFAAS zijn vermeld in tabel 7. In de tabel zijn de individuele analyseresultaten vermeld van de destruatens verkregen door verassing met en zonder magnesiumnitraat en zuurdestructie. In tabel 8 staan de gemiddelde gehalten van 10 monsters verkregen met de hierboven vermelde methoden en de resultaten verkregen met DPASV-meting.

De reproduceerbaarheid van de analyses van het witte kool monster was slecht. De gevonden gehalten zijn alle 3 in tabel 7 weergegeven. De vorm van de meetsignalen van de destruatens was eenduidig.

Waarschijnlijk was er sprake van inhomogeniteit van dit monster.

Tabel 7: Resultaten monsteronderzoek cadmium in 25 monsters.
Duplo resultaten uitgedrukt in mg Cd/kg.

METING DESTRUCTIEMETHODE*	ijklijn piekhoogte		piekoppervlak			standaardadditie piekhoogte		piekoppervlak		
	1	2	1	2	3	1	2	1	2	3
Volle melkpoeder	0,005 0,008	<0,005 0,007	<0,005 0,008	<0,005 0,005	<0,01 0,01	<0,005 0,008	<0,005 0,005	<0,005 0,008	<0,005 0,005	<0,01 0,01
Magere melkpoeder	<0,006 0,005	<0,005 0,005	<0,005 0,005	<0,005 0,005	<0,01 0,01	<0,006 0,005	<0,005 0,005	<0,006 0,005	<0,005 0,005	<0,01 0,01
Babyvoeding	0,007 0,005	0,012 0,006	<0,005 0,005	0,006 0,005	<0,01 0,01	<0,005 0,005	0,009 0,005	<0,005 0,005	0,006 0,005	
Mengvoeder	0,064 0,054	0,072 0,071	0,054 0,049	0,051 0,048	0,062 0,053	0,064 0,054	0,048 0,064	0,061 0,055	0,046 0,052	0,067 0,063
Tarwezemelen	0,063 0,058	0,055 0,057	0,057 0,049	0,048 0,048	0,044 0,030	0,060 0,058	0,051 0,046	0,053 0,053	0,046 0,043	0,043 0,043
Champignon	0,19 0,25	0,25 0,22	0,17 0,21	0,20 0,23	0,22 0,20	0,20 0,25	0,19 0,20	0,18 0,22	0,18 0,22	
Schorseneer	1,31 1,37	1,10 0,98	0,98 1,00	1,01 0,98	0,77 0,89	1,14 1,09	1,00 0,99	1,02 0,99	0,95 0,98	1,04 1,27
Waspeen	1,09 1,10	0,94 0,88	0,84 0,79	0,84 0,86	0,78 0,79	0,88 0,84	0,84 0,88	0,83 0,78	0,82 0,84	
Prei	2,38 2,54	2,06 1,85	1,85 1,74	1,78 1,90	1,87 1,75	1,84 1,82	1,90 1,94	1,84 1,76	1,91 1,69	2,02 2,01
Witte kool	0,024 0,010 0,016	0,020 0,081 0,12	0,017 0,007 0,016	0,013 0,044 0,088	0,031 0,036	0,024 0,008 0,021	0,015 0,069 0,12	0,020 0,007 0,018	0,011 0,047 0,11	
Aal	0,101 0,120	0,088 0,082	0,093 0,093	0,077 0,091	0,089 0,092	0,093 0,107	0,088 0,078	0,087 0,086	0,080 0,080	
Makreel	0,045 0,042	0,047 0,052	0,036 0,037	0,035 0,030	0,038 0,030	0,044 0,039	0,037 0,036	0,039 0,040	0,034 0,028	0,030 0,032
Makreel	0,020 0,019	0,025 0,022	0,015 0,020	0,016 0,016	0,021 0,025	0,018 0,020	0,016 0,017	0,018 0,018	0,014 0,013	
Mossel	0,59 0,69	0,51 0,52	0,48 0,52	0,56 0,49	0,50 0,50	0,46 0,54	0,55 0,50	0,46 0,50	0,50 0,47	
Rundvlees	0,022 0,032	0,054 0,043	0,022 0,029	0,036 0,038	0,039 0,020	0,024 0,030	0,046 0,037	0,023 0,032	0,039 0,032	0,018 0,013
Varkensvlees	0,018 0,020	0,026 0,022	0,013 0,017	0,015 0,012	0,012 0,015	0,015 0,018	0,021 0,018	0,013 0,019	0,015 0,009	
Rundernier	4,46 5,43	3,37 3,54	3,73 3,69	4,08 3,56	3,62 3,48	4,39 4,38	3,96 3,89	4,00 3,81	3,64 3,70	4,74 4,77
Varkensnier	1,63 1,85	1,12 1,24	1,33 1,39	1,50 1,22	1,36 1,28	1,47 1,56	1,29 1,34	1,34 1,43	1,40 1,23	
Runderlever	0,42 0,45	0,30 0,33	0,33 0,29	0,32 0,29	0,30 0,35	0,35 0,31	0,30 0,34	0,32 0,29	0,31 0,31	0,36 0,34
Varkenslever	0,25 0,25	0,21 0,18	0,21 0,20	0,19 0,19	0,22 0,21	0,23 0,21	0,20 0,18	0,21 0,20	0,19 0,18	
Schapelever	0,30 0,29	0,23 0,22	0,24 0,24	0,21 0,23	0,23 0,23	0,30 0,25	0,23 0,23	0,24 0,25	0,22 0,23	
Bovine Liver 0,44 ± 0,06	0,56 0,58	0,42 0,44	0,45 0,40	0,44 0,46	0,44 0,40	0,47 0,44	0,46 0,45	0,44 0,42	0,42 0,45	0,46 0,42
Fish Flesh 0,066 ± 0,004	0,070 0,060	0,086 0,075	0,061 0,054	0,066 0,064	0,061 0,062	0,064 0,058	0,083 0,067	0,061 0,054	0,073 0,058	0,055 0,059
Citrus Leaves 0,03 ± 0,01	0,013 0,014	0,034 0,024	0,014 0,022	0,026 0,019	0,020 0,031	0,030 0,028	0,040 0,033	0,029 0,032	0,037 0,025	
Milkpowder 0,53	<0,005 0,005	<0,005 0,106	<0,005 0,005	<0,005 0,082	<0,01 0,01	<0,005 0,005	<0,005 0,098	<0,005 0,005	<0,005 0,084	<0,01 0,01

* Destructiemethoden 1. droge verassing
2. droge verassing met magnesiumnitraat
3. zuurdestructie

Tabel 8: Resultaten vergelijkend onderzoek cadmium in 10 monsters.
 Destructiemethoden: zuurdestructie met HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3
 droge verassing, droge verassing met $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.
 Meettechnieken: Zeeman-GFAAS, D_2 -GFAAS en DPASV.
 Gehalten in mg Cd/kg, gemiddelde van 2 gevonden gehalten.

DESTRUCTIE METING*	ZUURDESTRUCTIE		DROGE VERASSING						DROGE VERASSING MET $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$				
	ZEEMAN-GFAAS		D_2 -GFAAS				DPASV		D_2 -GFAAS				DPASV
	yk	sa	yk	yk	sa	sa			yk	yk	sa	sa	
	po	po	po	ph	po	ph			po	ph	po	ph	
Mengvoeder	0,07	0,06	0,05	0,06	0,06	0,06	0,05		0,05	0,07	0,05	0,06	0,04
Tarvezemelen	0,04	0,04	0,05	0,06	0,05	0,06	0,06		0,05	0,06	0,04	0,05	0,04
Schorseneren	0,87	1,15	0,99	1,34	1,00	1,12	0,91		1,00	1,04	0,96	1,00	0,96
Prei	1,81	2,02	1,80	2,46	1,80	1,83	1,91		1,84	1,96	1,80	1,92	1,84
Makreel	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04		0,03	0,05	0,03	0,04	0,03
Rundvlees	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03		0,04	0,05	0,04	0,04	0,04
Rundernier	3,55	4,76	3,71	4,94	3,91	4,38	3,72		3,82	3,46	3,67	3,93	3,81
Runderlever	0,33	0,35	0,31	0,44	0,30	0,33	0,29		0,30	0,32	0,31	0,32	0,30
Bovine Liver	0,42	0,44	0,42	0,57	0,43	0,46	0,42		0,45	0,43	0,44	0,46	0,48
Fish Flesh	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06		0,06	0,08	0,07	0,08	0,06

* yk=meting t.o.v. een ijklijn po=piekoppervlak
 sa=standaardadditiemethode ph=piekhoogte

REFERENTIEMATERIALEN:

Bovine Liver NBS CRM-1577A opgave 0,44 ± 0,06 mg Cd/kg
 Fish Flesh IAEA MA-A-2 opgave 0,066 ± 0,004 mg Cd/kg

In eerste instantie zijn de resultaten van de verschillende meetmethoden met Deuterium-achtergrondcorrectie met elkaar vergeleken. Omdat de Cd-gehalten in de monsters sterk variëren en de analysespreiding noch absoluut noch relatief constant is, is verdelingsvrij met de toets van Friedman (56) nagegaan of er niveauverschillen zijn tussen de 8 verschillende methoden.

De toets van Friedman is gebaseerd op verwerking van de rangsommen. Per monster krijgt de toegepaste methode een waarde oplopend van 1 (laagst gevonden gehalte) tot k (k =aantal methoden). Met behulp van de chi-kwadraat benadering wordt vervolgens bekeken of de rangsom significant afwijkt van 0.

In tabel 9 zijn voor de 8 methoden de som van de rangsommen weergegeven, waarvan de som van de (gemiddelde) rangsommen is afgetrokken. Uit de resultaten blijkt dat de methoden significant verschillen ($P > 0.98$). Vervolgens werden alleen de piekhoogtemetingen met elkaar vergeleken m.b.v. van de toets van Friedman. Hieruit blijkt dat de resultaten verkregen met ijklijnmeting hoger liggen dan de resultaten verkregen met standaardadditiemeting. ($P > 0.98$)

Er is geen significant verschil aan te tonen tussen de gehalten gevonden in destruataten verkregen door verassing met of zonder magnesiumnitraat.

De resultaten verkregen met piekoppervlakmeting zijn eveneens afzonderlijk met de toets van Friedman vergeleken. De cadmiumgehalten gevonden met deze 4 methoden wijken niet significant af ($P > 0.95$).

De resultaten verkregen met piekoppervlakmeting werden tenslotte m.b.v. van de toets van Friedman vergeleken met de gehalten gevonden met de standaardadditiemethode met piekhoogtemeting. De met de standaardadditie-/piekhoogtemeting gevonden gehalten zijn significant hoger ($P > 0.99$).

Tabel 9: Vergelijk tussen de toegepaste methoden: droge verassing, meting D_2 -GFAAS. Toets van Friedman, afwijkingen van de gemiddelde rangsom ($s_j - \bar{s}$) van 25 monsters.

METHODE / AANTAL METHODEN		$(s_j - \bar{s})$			
		8 ¹	4 ²	4 ³	6 ⁴
=====					
DROGE VERASSING					
ijklijn	piekhoogte	+50.5	+14		
standaard additie	piekhoogte	+25	- 6		+33.5
ijklijn	piekoppervlak	-38		- 5.5	-21
standaard additie	piekoppervlak	-13		+ 9.5	- 0.5
DROGE VERASSING MET MAGNESIUMNITRAAT					
ijklijn	piekhoogte	+30	+ 4		
standaard additie	piekhoogte	+ 9.5	-13		+20
ijklijn	piekoppervlak	-24		+ 4.5	- 8
standaard additie	piekoppervlak	-40		- 8.5	-24

¹ alle 8 methoden

² methoden waarbij piekhoogtemeting is toegepast

³ methoden waarbij piekoppervlakmeting is toegepast

⁴ 4 methoden waarbij piekoppervlakmeting is toegepast

+ 2 methoden waarbij piekhoogte/standaardadditiemeting is toegepast

Samengevat: de gehalten gevonden met piekhoogte-/ijklijnmeting liggen hoger dan de gehalten gevonden met piekhoogte-/standaardadditiemeting. De gehalten gevonden met piekhoogte-/standaardadditiemeting liggen hoger dan de gehalten gevonden met piekoppervlakmeting. Er is geen verschil aangetoond tussen piekoppervlak-/ijklijn- en piekoppervlak-/standaardadditiemeting. Een droge verassing zonder magnesiumnitraat geeft geen afwijkende gehalten ten opzichte van een droge verassing met magnesiumnitraat.

Vervolgens zijn de gehalten verkregen met D_2 -GFAAS/droge verassing (met en zonder magnesiumnitraat) vergeleken met de gehalten die zijn gevonden met Zeeman-GFAAS/zuurdestructie (piekoppervlak/ijklijn). Om de diverse methoden te kunnen vergelijken met de Zeeman-GFAAS methode zijn de met behulp van de verschillende methoden verkregen gehalten gedeeld door het gehalte gevonden met de Zeeman-GFAAS methode. Vervolgens werd met de t-toets nagegaan in hoeverre een methode significant afwijkende resultaten oplevert. De verkregen resultaten zijn weergegeven in tabel 10. Uit de tabel blijkt dat piekoppervlakmeting (ijklijn- en standaardadditiemethode) vergelijkbare resultaten opleveren t.o.v. de Zeeman-GFAAS methode. De gehalten verkregen met piekhoogte-/ijklijnmeting liggen significant hoger ($P > 0.95$). De gehalten verkregen met piekhoogte-/standaardadditiemeting tenderen aan de hoge kant te liggen. Het verschil is statistisch echter niet significant.

Tenslotte is voor 10 monsters een vergelijking gemaakt tussen de resultaten van de D_2 -GFAAS methoden, de Zeeman-GFAAS methoden en de DPASV methoden (zie tabel 11). De DPASV-methode is hierbij als referentiepunt genomen.

De resultaten verkregen met D_2 -GFAAS, piekhoogte-/standaardadditiemeting en piekhoogte-/ijklijnmeting wijken significant af van de DPASV-resultaten. Piekoppervlakmeting met D_2 -achtergrondcorrectie geeft vergelijkbare resultaten met de Zeeman-GFAAS methode en de hier toegepaste DPASV-detectie.

De goede overeenkomst tussen deze drie, min of meer onafhankelijke methoden bevestigt de betrouwbaarheid van de GFAAS-methode waarbij gebruik gemaakt wordt van D_2 -achtergrondcorrectie, platform-atomisatie, matrixmodificatie met ammoniumsulfaat en piekoppervlakmeting.

Tabel 10: Vergelijking resultaten Zeeman-GFAAS en verschillende D_2 -GFAAS methoden. Gemiddelde en standaardafwijking van de verhouding tussen het cadmiumgehalte in 21 monsters¹ verkregen met verschillende D_2 -GFAAS methoden en Zeeman-GFAAS.
Statistische toetsing op afwijking van 1.

DESTRUCTIE- EN MEETMETHODE		$\bar{x}$	s	t
=====				
DROGE VERASSING				
ijklijn	piekhoogte	1.202 [*]	0.347	2.67
standaard	additie piekhoogte	1.085	0.241	1.62
ijklijn	piekoppervlak	0.976	0.241	-0.46
standaard	additie piekoppervlak	1.013	0.221	0.27
DROGE VERASSING MET MAGNESIUMNITRAAT				
ijklijn	piekhoogte	1.240 [*]	0.457	2.41
standaard	additie piekhoogte	1.146	0.356	1.88
ijklijn	piekoppervlak	1.039	0.219	0.81
standaard	additie piekoppervlak	1.022	0.239	0.42

* significant afwijkend van 1 ($P > 0.95$)

¹ exclusief monsters met een gehalte < 0.01 mg Cd/kg

Tabel 11: Vergelijking resultaten DPASV (verassing met $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) met resultaten verkregen met D_2 -GFAAS, Zeeman-GFAAS en DPASV (verassing zonder $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$).
Gemiddelde en standaardafwijking van de verhouding tussen het cadmiumgehalte in 10 monsters (tabel 8) verkregen met de verschillende methoden en DPASV (verassing met $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$).
Statistische toetsing op afwijking van 1.

DESTRUCTIE- EN MEETMETHODE		$\bar{x}$	s	t
=====				
DROGE VERASSING (D_2 -GFAAS)				
ijklijn	piekhoogte	1.277**	0.240	3.65
standaard	additie piekhoogte	1.145	0.241	1.90
ijklijn	piekoppervlak	1.048	0.181	0.84
standaard	additie piekoppervlak	1.078	0.221	1.12
DROGE VERASSING MET MAGNESIUMNITRAAT (D_2 -GFAAS)				
ijklijn	piekhoogte	1.252*	0.304	2.62
standaard	additie piekhoogte	1.156*	0.184	2.68
ijklijn	piekoppervlak	1.048	0.109	1.39
standaard	additie piekoppervlak	1.031	0.100	0.98
DROGE VERASSING (DPASV)				
standaard	additie piekhoogte	1.063	0.228	0.87
ZUUR DESTRUCTIE (ZEEMAN-GFAAS)				
ijklijn	piekoppervlak	1.030	0.270	0.35
standaard	additie piekoppervlak	1.063	0.260	0.76

** significant afwijkend van 1 ($P > 0.99$)

* significant afwijkend van 1 ($P > 0.95$)

Afzonderlijke beschouwing van de verschillende matrices geeft ook geen aanleiding om de betrouwbaarheid van de methode voor bepaalde typen monsters in twijfel te trekken.

Ook de resultaten voor de onderzochte referentiemonsters zijn bevredigend. De analyse van het referentiemonster Milkpowder bleek achteraf weinig zinvol. Tijdens de selectie van de verschillende referentiemonsters werd uitgegaan van het opgegeven (niet gecertificeerde) gehalte van 0.5 mg Cd/kg. In de nieuwste catalogus (1988) van de IAEA wordt voor hetzelfde monster een gecertificeerd gehalte van $1.2 \pm 0.2 \mu\text{g/kg}$ opgegeven.

De variatiecoëfficiënt (VC) van deze methode is berekend uit de resultaten van de 20 in duplo geanalyseerde monsters met een gehalte $>0.005 \text{ mg/kg}$. De duplo-analyses werden uitgevoerd op verschillende dagen. De variatiecoëfficiënt is als volgt berekend:

$$VC = \sqrt{(\sum d^2 / 2n)} / g$$

d=duplo-verschil tussen de twee gevonden gehalten

n=aantal monsters in het onderzochte gebied

g=gemiddelde gehalte van de monsters in het onderzochte gebied

Voor piekoppervlakmetingen volgens de ijklijnmethode zijn in de verschillende concentratiegebieden de volgende variatiecoëfficiënten gevonden:

Concentratie-gebied	N	VC (%)	
		Verassing	Verassing met $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
$>0.005 - 0.04 \text{ mg/kg}$	5	13.6	8.4
$0.05 - 0.1 \text{ mg/kg}$	4	5.6	4.6
$0.2 - 0.5 \text{ mg/kg}$	6	8.0	7.9
$0.8 - 4 \text{ mg/kg}$	5	2.6	10.6

Het monster witte kool is i.v.m. de vermoede inhomogeniteit buiten beschouwing gelaten.

Met behulp van de blanco-destruaten werd de (voorlopige) detectiegrens bepaald door 3 maal de standaarddeviatie van het gemiddeld gevonden cadmiumgehalte in deze oplossingen te nemen:

Monsterontsluiting	N	detectiegrens ($\mu\text{g/l}$)
verassing zonder magnesiumnitraat	10	0.1
verassing met magnesiumnitraat	12	0.5

Genoemde variatiecoëfficiënten en detectiegrenzen zijn slechts indicatief. Uitgebreider onderzoek is nodig om dit meer nauwkeurig vast te stellen.

De karakteristieke massa C werd bepaald op 0.49 pg Cd/0.0044 A.s. Perkin Elmer geeft een waarde op van 0.35 pg Cd/0.0044 A.s bij toepassing van 200 μg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en 10 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ als matrixmodifier en Zeeman achtergrondcorrectie (45).

6 CONCLUSIES

Met het in dit rapport beschreven onderzoek is opnieuw gedemonstreerd dat de bepaling van cadmium met GFAAS met toepassing van D_2 -achtergrondcorrectie erg storingsgevoelig is. Om tot betrouwbare resultaten te komen is een kritische keuze van de meetcondities noodzakelijk. Meting zonder matrixmodificatie zal voor de meeste biologische matrices tot onbetrouwbare resultaten leiden. Alleen atomisatie vanaf een platform geeft geen verbetering.

Bij toepassing van ammoniumdiwaterstoffosfaat als matrixmodifier kunnen problemen ontstaan met de (D_2^-) achtergrondcorrectie als gevolg van een gestructureerde achtergrond. De ernst van dit effect is matrixafhankelijk. Het treedt zowel op bij atomisatie vanaf de wand als bij platform-atomisatie. De kwantitatieve fout blijft bij piekhoogtemetingen meestal nog beperkt.

De beste resultaten worden bereikt met ammoniumsulfaat als matrixmodifier. Er worden éénduidige pieken verkregen en voor alle onderzochte monsters wordt voldoende voor de achtergrond gecorrigeerd m.b.v. het D_2 -systeem. Verassing met magnesiumnitraat leidt niet tot ernstige matrixeffecten. Atomisatie vanaf een platform verdient de voorkeur.

Niet alleen vanwege een enigszins verbeterde piekvorm, maar vooral vanwege een sterk verbeterde reproduceerbaarheid, hetgeen ook vanuit oogpunt van automatisering van groot belang is. Bij toepassing van matrixmodificatie met ammoniumsulfaat in combinatie met platform-atomisatie en piekoppervlakmetingen kan een ijklijnmethode worden toegepast. Een tijdrovende standaardadditieprocedure wordt hierdoor vermeden. Bij vergelijking met twee, min of meer onafhankelijke methoden, i.e. natte destructie/Zeeman-GFAAS en droge verassing/DPASV, werden vergelijkbare resultaten gevonden. Ook voor gecertificeerde referentiemonsters werden bevredigende resultaten verkregen.

De toegepaste Zeeman-AAS methode, gebaseerd op platform-atomisatie, matrixmodificatie met ammoniumdiwaterstoffosfaat en ijklijnmethode, voldoet goed in combinatie met een natte destructie met sterke zuren. Voor destruatens verkregen via droge verassing moet standaardadditie worden toegepast.

DANKWOORD

De auteurs danken mevr. H.C.A. Widjaja-Greefkes voor de door haar m.b.v. Zeeman-GFAAS uitgevoerde analyses.

REFERENTIES

1. Nederlandse Staatscourant, Regeling normen zware metalen, 22 maart 1985, blz. 9
2. E.J. Hinderberger, M.L. Kaiser, S.R. Koirtiyohahn, Atom. Spectrosc., 2,(1981), 1
3. E. Schindler, Deutsch. Lebensm. Rundsch., 79(1983), 334
4. J. Koops, D. Westerbeek, Neth. Milk Dairy J., 37(1983), 21
5. P. Schramel, A. Wolf, R. Seif, B.J. Klose, Fres Z. Anal. Chem., 62(1980), 302
6. J. Simon, T. Liese, Fres. Z. Anal. Chem., 309(1981), 383
7. B. v. Hattum, P. de Voogt, Int. J. Environ. Anal. Chem., 10(1981), 121
8. G. Knezevic, CCB, 7(1982), 10
9. G. Knezevic, Deutsch. Lebensm. Rundsch., 75(1979), 305
10. J.A. Desaulniers, R.E. Sturgeon, S.S. Berman, Atom. Spectrosc., 6(1985), 125
11. E. Kamata, R. Nakashima, K. Goto, M. Furukawa, S. Shibata, Anal. Chim. Acta., 144(1982), 197
12. J.E. Poldoski, Anal. Chem, 52(1980), 1147
13. R. Kruse, Z. Lebensm. Unters.-Forsch., 171(1980), 261
14. E. Janssen, H. Brune, Z. Lebensm. Unters.-Forsch., 178(1984), 168
15. K.R. Sperling, Fres. Z. Anal. Chem., 287(1977), 23
16. H. Muller, V. Siepe, Deutsch. Lebensm. Rundsch., 77(1982), 392
17. K.R. Sperling, Fres. Z. Anal. Chem., 299(1979), 103
18. F. Alt, H. Berndt, J. Messerschmidt, Artz. Lab., 28(1982), 243
19. T. Muijs, Analyst, 109(1984), 119
20. P.A. Legotte, W.C. Rosa, D.C. Sutton, Talanta, 27(1980), 39
21. G.P. Marletta, L.C. Favretto, Z. Lebensm. Unters.-Forsch., 176(1983), 32
22. H. Buckenhuskes, B. Hartmann, K. Gierschner, Ind. Obst, 67(1982), 538
23. M. Hoenig, C. Lima, S. Dupire, Analusis, 10(1982), 132
24. B. Pedersen, M. Willems, S. Storgaard Jorgensen, Analyst, 105(1980), 119
25. D.C. Manning, W. Slavin, Applied Spectrosc., 37(1983), 1
26. W. Schmidt, F. Dietl, Fres. Z. Anal. Chem., 295(1979), 10

27. W.K. Oliver, S. Reeve, K. Hammond, F.B. Basketter,
J. Inst. Water Eng. Sci., 37(1983), 460
28. F. Claeys-Thoreau, Atom. Spectrosc., 3(1982), 188
29. H.D. Narres, C. Mohl, M. Stoeppler,
Int. J. Environm. Anal. Chem., 18(1984), 267
30. M. Suzuki, K. Otha, Anal. Chem., 54(1982), 1689
31. R. Guevremont, Anal. Chem., 52(1980), 1574
32. Nederlands Normalisatie Instituut,
Delft, Voorschrift NEN 6458, oktober 1983
33. R. Guevremont, R.E. Sturgeon, S.S. Berman,
Anal. Chim. Acta, 115(1980), 163
34. A. Hulanicki, E. Bulska, K. Wrobel, Analyst, 110(1985), 1141
35. E. Pruszkowska, G.R. Carnick, W. Slavin,
Anal. Chem., 55(1983), 182
36. M. Hoenig, R. de Borger, Spectrochim. Acta, 38B(1983), 873
37. H.D. Narres, C. Mohl, M. Stoeppler,
Z. Lebensm. Unters.-Forsch., 181(1985), 111
38. W.H. Benson, P.C. Francis, W.J. Birge, J.A. Black,
Atom. Spectrosc., 4(1983), 212
39. W. Frech, A. Cedergen, Anal. Chim. Acta, 82(1976), 93
40. M. Baucells, G. Lacort, M. Roura,
Int. J. Environm. Anal. Chem., 22(1984), 61
41. Rijks-Kwaliteitsinstituut voor Land en Tuinbouwprodukten,
Wageningen, Intern analyse voorschrift, ACON 2 (1984)
42. D.C. van Loenen-Imming, C.A. Weers, Fortschritte in der
Atomspektrometrischen Spurenanalytik, 1(1984), 571
43. C.L. Chakrabarti, C.C. Wan, W.C. Li,
Spectrochim. Acta, 35B(1980), 93
44. C.L. Chakrabarti, C.C. Wan, W.C. Li,
Spectrochim. Acta, 35B(1980), 547
45. W. Slavin, Graphite Furnace AAS, A Source Book,
The Perkin Elmer Corporation, Ridgefield, 1984, blz.18
46. H. van Beek, H.C.A. Greefkes, A.J. Baars, Talanta, 34(1987), 580
47. Rijks-Kwaliteitsinstituut voor Land en Tuinbouwprodukten,
Wageningen, Intern analyse voorschrift, ACON 7 (1984)
48. F.J. Fernandez, R. Giddings, Atom. Spectrosc., 3(1982), 6

49. W. Slavin, G.R. Carnrick, *Atom. Spectrosc.*, 7(1986), 9
50. W.C. Campbell, J.M. Ottaway, *Analyst*, 52(1977), 1574
51. J. Simon, T. Liese, *Fres. Z. Anal. Chem.*, 314(1981), 483
52. L.A. Briesse, J.P. Giesy, *Atom. Abs. Newsletter*, 14(1975), 133
53. W. Schuurmans, P. Del Castilho, presentatie Euroanalysis VI, Parijs, 7-11 september 1987, Abstracts pag. 366.
54. G. Schlemmer, B. Welz, *Spectrochim. Acta*, 41B(1986), 1157
55. X. Yin, G. Schlemmer, B. Welz, *Anal. Chem.*, 59(1987), 1462
56. H. de Jonge, *Medische Statistiek*, Nederlands Instituut voor Praeventieve Geneeskunde, Leiden, deel 1, 2e druk, 1963, blz. 288
57. W. Slavin, G.R. Carnrick, D.C. Manning, E. Pruszkowska, *Atom. Spectrosc.*, 4(1983), 69
58. R. D. Ediger, G.E. Pederson, J. Kerber, *Atom. Abs. Newsl.* 3(1974), 61