

~~SI 780604~~
SI/0-78 0604

NO 8000078

SI/0 -- 780604

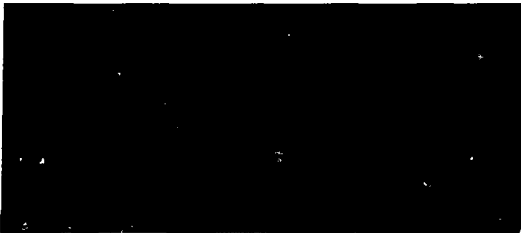


SENTRALINSTITUTT FOR INDUSTRIELL FORSKNING

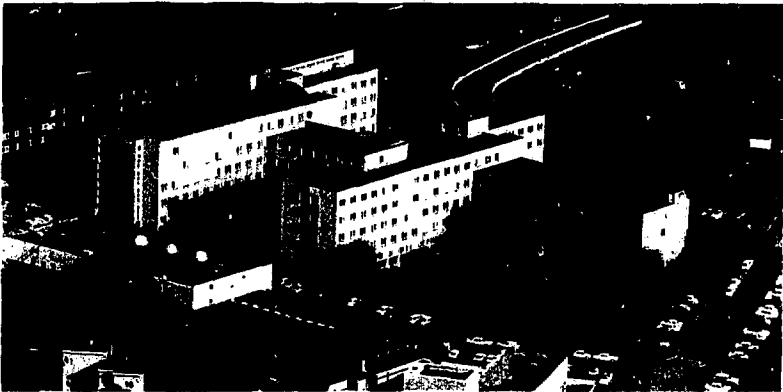
Box 111, 0403 Oslo 4, Norway



SENTRALINSTITUTT FOR INDUSTRIELL FORSKNING



FORSKNINGSVEIEN 1
P B 350 BLINDERN, OSLO 3
NORWAY
TLF 1021695880
TELEX 11536 CIIR N
CABLE SENTRALFORSK



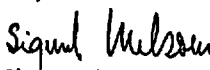


Oppdrag nr. 78 06 04

Tungmetallanalyse i korn

Nansenfondet 1979



<i>Oppdrag nr.</i> 78 06 04	<i>Rapport nr.</i> 78 06 04	<i>Rapporttype</i> Sluttrapport
<i>Oppdragets tittel</i> Tungmetallanalyse i korn	<i>Rapportens tittel</i> Tungmetallanalyse	
<i>Prosjektleder / Prosjektansvarlig</i> Per E. Paus/S. Melsom	<i>Forfatter(e)</i> Beate Enger Betty Dirdal Per E. Paus	
<i>Faggruppe eller felt</i> Kjemisk analyse	<i>Referat</i> Analysemetoder for korn er prøvet og sammenlignet. Oppslutningsmetoder er prøvet og deretter anvendt på norske korntyper.	
<i>Oppdragsgiver</i> Nansenfondet		
<i>Oppdragsgivers ref.</i> Sekr. Herlofsen	<i>4 emneord</i> Analyse Korn Atomabsorpsjon Oppslutningsmetoder	
<i>Pris kr. 40.-</i> ISBN 82-7267-054-2	<i>Antall blad inkl. bilag</i> 12	<i>Dato</i> 15 mars 1979
<i>Tilgjengelighet:</i> <i>Denne rapport / Denne side</i> Åpen/Åpen	<i>SI's ref.</i> PEP/hs	<i>Godkjent</i>  Sigurd Melsom (Sign.)



INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
1. PROSJEKTETS FORMÅL	3
2. ATOMABSORPSJONSSPEKTROSKOPI	3
3. PRØVEPREPARERING	4
3.1 Tørrforaskning	4
3.2 Våtforaskning	4
3.21 Reagenser	5
3.22 Våttoppslutning med svovelsyre/salpetersyre	5
3.23 Våttoppslutning 6 N syre	5
3.24 Våttoppslutning med syrer under trykk	5
4. ANALYSE	6
4.1 Atomabsorpsjon	6
4.2 Emisjonsspektrografi	6
4.3 Neutronaktiveringsanalyse	6
5. RESULTATER OG DISKUSJON	7

TABELL 1 - 5



1. PROSJEKTETS FORMÅL

I forbindelse med miljøvern og forurensning er det svært aktuelt å bestemme tungmetaller i næringsmidler. Det er av interesse å kartlegge innhold av såvel toksiske som essensielle metaller. I dette arbeid er hovedvekten lagt på toksiske metaller.

Næringsmidler er et meget omfattende materiale; men det er kun korn og enkelte kornprodukter (cerealier) som er analysert. Ut fra ernæringsmessig synspunkt er det viktig å bestemme mange sporelementer da disse tillegges vesentlig betydning. Det er hovedsakelig norsk korn som er analysert.

En vesentlig del av arbeidet har vært utprøving og sammenligning av analysemetoder. Atomabsorpsjonsspektrofotometri er den viktigste metode som har stort anvendelsesområde da alle de toksiske elementer kan bestemmes ned i et lavt konsentrasjonsområde.

Metodene er deretter prøvet på korn og resultatene sammenlignet med andre metoder.

2. ATOMABSORPSJONSSPEKTROSKOPI

Denne instrumetelle analysemetode er uten tvil den best egnede og mest anvendte metode for spormetallbestemmelse. Utstyret er forholdsvis enkelt, kapasiteten stor, mange elementer kan bestemmes spesifikt, følsomheten er god og deteksjonsgrensen lav.

Metoden er basert på analyse av løsninger, dvs. at alle faste prøver må bringes i løsning før bestemmelsen. Løsningen føres via et plastkapillar inn i et brennerkammer, blandes med brenngasser og forbrennes i en brenner. Her reduseres elementet til frie atomer i grunntilstanden som kan absorbere lys. Spesifikt lys fra de såkalte hulkatodelamper sendes gjennom flammen. Atomene absorberer lyset og absorpsjonen følger Beer-Lamberts lov. Det betyr at konsentrasjonen er proporsjonal med absorpsjonen.



Vanligvis foregår analysen med vandige løsninger, men øket følsomhet kan oppnåes ved bruk av organiske løsningsmidler f.eks. alkoholer, ketoner, aldehyder. Dette benyttes man seg av f.eks. ved ekstraksjoner.

3. PRØVEPREPARERING

Dan prøvene må foreligge i løsning, er meget arbeid utført med prøveopplutning. Forskjellige metoder er prøvet på samme materiale.

3.1 TØRRFORASKNING

Fordelen med denne metode er at større mengder kan veies inn og foraskes, slik at man samtidig får en prekonsentrering ved å løse aske-
resten i et lite volum. Ulempen er selvsagt at man kan miste flyktige elementer. Ofte kan man tilsette syrer eller andre reagenser (eks. $MgNO_3$) før foraskningen.

Følgende metode ble benyttet. 20 g korn ble veid inn i platinaskål og forasket forsiktig på kokeplate ved forholdsvis lav temperatur. 1 ml konc. HNO_3 ble tilsatt for å lette foraskningen. Deretter ble skålene plassert i muffelovn ved $400\text{ }^\circ\text{C}$ i 16 timer. Etter avkjøling ble 1 ml konc. HNO_3 tilsatt asken og 10 ml vann og varmet forsiktig. Eventuelle uløste rester ble filtrert fra og oppluttet for seg. Løsningen ble etter avkjøling fortynnet til 50 ml. Denne løsning ble så analysert direkte med atomabsorpsjon.

3.2 VÅTFORASKNING

Det er anbefalt mange forskjellige våtforaskningsmetoder. Fordelen er selvsagt at man ikke mister flyktige elementer når man benytter lukket apparatur. Det er forskjellige uorganiske syrer som saltsyre, svovelsyre og salpetersyre eller blandinger av disse som er best egnet. Man må velge syreblanding ut fra hvilke elementer som skal bestemmes og type materiale. Da syrekonsentrasjonene blir for høye, er ikke denne metode så godt egnet til ekstraksjon.

Forskjellige våtopplutningsmetoder er prøvet.



- 3.21 REAGENSER. I det etterfølgende er forskjellige uorganiske syrer (svovelsyre, salpetersyre, saltsyre) brukt, alle av "Superapure"-kvalitet fra A.G. Merck. Hvis intet annet er bemerket, er det konsentrerte mengder som er brukt. Alle de øvrige reagenser er av p.a.-kvalitet.
- 3.22 VÅTOPPSLUTNING MED SVOVELSYRE/SALPETERSYRE. Ved denne våtoppslutningen ble et modifisert Bethgeapparat benyttet. Dette er en glassapparatatur som tillater avdestillering og oppsamling av lettere-kokende deler av oppslutningsblandingen. Derved kan høyere temperaturer oppnås i den gjenværende del. Det avdestillerte kan så via en glasshane føres tilbake til den opprinnelige oppslutningskolbe slik at operasjonen kan gjentas hvis det er ønskelig. I apparatet er det innebygget en tilbakeskjøler for vann med en vannlås i enden av kjøleren.
- Ved de foreliggende analyser ble 1 g veid inn. Deretter ble 0.5-1 ml svovelsyre og 25 ml salpetersyre tilsatt. Syren ble destillert til hvite damper av svovelsyren. Dette ble gjentatt to ganger. Siste gang med tilsetning av hydrogenperoksyd (ca. 0.5 ml). Residuet ble tilsatt vann og kokt på nytt til ca. 3 ml restvolum. Etter avkjøling ble prøven fortynnet til 50 ml.
- 3.23 VÅTOPPSLUTNING 6 N SYRE (HENHOLDSVIS SALTSYRE OG SALPETERSYRE). I begerglass ble 1 g prøve kokt med 20 ml 6 N saltsyre for å få ekstrahert ut det syreløselige fra prøvene. Prøvene ble varmet 12 t på vannbad, avkjølt, filtrert og fortynnet med vann til 50 ml. I denne løsning ble kalsium, magnesium og kalium bestemt samt sporelementene kobber, jern, sink, mangan og strontium.
- 3.24 VÅTOPPSLUTNING MED SYRER UNDER TRYKK. Dekomponering i bomber dvs. lukket kar, har vist seg svært effektivt for diverse uorganisk materiale. Enkelte typer av organisk materiale har også med hell latt seg bringe i løsning med uorganiske syrer; svovelsyre og salpetersyre er best egnet.

Fordelen med denne teknikk er at prøvene går raskere i oppløsning uten tap av de mest flyktige komponenter. Ulempen er at begrenset prøvemengde kan veies inn, slik at nedre bestemmelsesgrense ikke kan konkurrere med de andre metodene. Følgende fremgangsmåte er benyttet.



0.5 g prøve ble veid inn i Teflon-karet i bomben og tilsatt 3 ml salpetersyre og 1 ml svovelsyre. Bomben ble lukket og varmet til 115 °C i 1 time. Etter avkjøling ble løsningen fortynnet til 50 ml.

4. ANALYSE

Hovedsakelig atomabsorpsjon er benyttet i dette prosjekt. Men resultatene er sammenlignet med data fra emisjonsspektrografi og neutronaktiveringsanalyse.

4.1 ATOMABSORPSJON

Bestemmelsene ble utført med Perkin Elmer atomabsorpsjonsspektrofotometre modell 303, 460 og 503. Alle instrumentene er utstyrt med bakgrunnskorrektor (deuteriumlampe). Ordinære hulkatodelamper ble benyttet for alle elementene og som brenngass ble henholdsvis luft/acetylén og lystgass/acetylén benyttet.

4.2 EMISJONSSPEKTROGRAFI

Med denne metode ble kun foraskede prøver analysert. Asken ble blandet med strontiumkarbonat og grafitt, fylt i grafittelektroder og totalforbrent ved 7A likestrøm, 230 volt. Hilger kvartsspektrograf ble benyttet med fotografisk utstyr, strontium som indre standard.

4.3 NEUTRONAKTIVERINGSANALYSE. Prøvene ble uten forbehandling bestrålt i atomreaktor JEEP II på Kjeller i ett døgn. Når aktiviteten av kortlevende nuklider hadde dødd ut, ble analysen foretatt med gammaspektrometri. Det ble benyttet en Ortec Ge-Li-detektor (germanium dopet med litium) koblet til et CANBERRA gammaspektrometer (type 8180). Bare de elementer som lar seg bestemme med rent instrumentell aktiveringsanalyse er tatt med.

5. RESULTATER OG DISKUSJON

Vedlagte tabeller viser resultatet som er oppnådd ved analysene med ulike metoder. Tabell 1 viser resultater som ble oppnådd ved atom-



absorpsjon med forskjellige prøveprepareringsteknikker. Ut fra dette ble tre prøveprepareringsmetoder for atomabsorpsjon brukt videre, tørrforaskning, våtoppslutning med en blanding av salpetersyre og svovelsyre og tilslutt en syreutlutning med 6 N saltsyre. Dette ble utført på prøver av korn samtidig som emisjonsspektrografi og neutronaktiveringsanalyse ble anvendt på de samme prøver. Jern, sink, kobolt og krom, hovedelementene kalsium, magnesium, kalium og enkelte andre sporelementer.

Tabell 3 (norsk hvete) var tydelig kontaminert og ga derav tvilsomme verdier for noen sporelementer. Som det fremgår av tallene oppnår man resultater for mange sporelementer med atomabsorpsjon, når tørrforaskning benyttes, da større prøvemengde kan veies inn. For separasjon og oppkonsentrering ved ekstraksjon kan også denne løsning benyttes. Det er imidlertid ikke gjort her. Våtoppslutning kan benyttes, da det går forholdsvis raskt. Ved bare behandling med saltsyre i åpent kar kan man selvsagt miste flyktige elementer, og verdiene blir generelt noe lavere enn for totaloppslutning, men det kan ofte være av interesse å få bestemt det syreløselige.



TABELL - 1

Analyse av hvete med atomabsorpsjon

	Tørrforaskning		Bombe-	HNO ₃ /HBr		6 N syre		H ₂ SO ₄	
	10 g	1 g	dekomponering	1 g	2 g	HCl	HNO ₃	1 g	2 g
			HNO ₃ /H ₂ SO ₄						
Cu	2.07	2.58	2.08	1.56	1.95	2.07	2.40	2.15	2.01
Fe	12.0	11.1	(28.5)	14.2	13.5	12.3	13.9	13.2	13.4
Zn	-	11.4	10.2	11.1	11.2	11.5	11.0	12.2	12.5
Mn	8.3	8.9	11.6	8.9	8.7	8.8	8.6	9.3	8.8
Sr	0.86	0.20	0.38	0.71	0.60	0.62	0.58	0.59	0.56
Ca	-	173	197	181	162	166	167	170	158
Hg	-	381	372	358	371	382	369	364	369
K	-	1645	1672	1537	1509	1769	1659	1618	1565



TABELL 2

Norsk havre

	Forasket AA	HNO ₃ /H ₂ SO ₄ AA	HCl, 6 N AA	Forasket Emisjon	Instr. NAA
Cu	3.5	4.2	3.7		
Fe	36.3	49.7	43.5		56
Zn	25	38.4	33.8		40
Mn	33	49.7	49.1		
Ni	2.3				
Pb	0.4				
Cd	0.08				
Co	< 0.1				0.030
Cr	< 0.2				
Sr	5.8	3.8	3.7		
V	< 0.4				
Mo	0.6				
Ba	3.1				
Ca		579	572		
Mg		1170	1000		
K		4180	3720		
P					
Li					
Hg					
Si					
B					
Se					0.030
Sb					
Rb					2.4



TABELL 3

Norsk hvete

	Forasket AA	HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [*] AA	HCl, 6 N [*] AA	Forasket Emisjon	Instr. [*] NAA
Cu	5.1	16.8	20.3	3.9	
Fe	42.8	7760	5960	46	
Zn	31.3	90.8	70.9	~ 12	77
Mn	40.6	53.9	61.5	36	
Ni	1.1	5.6	6.6	0.2	
Pb	< 0.4				
Cd	0.10				0.96
Co	< 0.25				0.44
Cr	0.7				5.0
Sr	2.8	1.9	1.9		
V	< 0.25				
Mo	0.3			0.38	
Ba	3.9	2.8	2.0		
Ca	27	326	295	340	
Mg	1207	1210	1090	1400	
K	4485	4450	4420		
P					
Li					
Hg					
Si					
B					
Se					
Sb					
Rb					
Ag				3300	

* Kontaminert prøvemateriale



78 06 04

11

TABELL 4

Norsk bygg

	Forasket AA	HNO ₃ /H ₂ SO ₄ AA	HCl, 6 N AA	Forasket Emisjon	Instr. NAA
Cu	4.5	5.7	5.1	3.1	
Fe		47.5	45.9	40	54.1
Zn		25.7	24.8	~ 10	26.9
Mn	15.2	17.1	18.4	15	
Ni	0.2			< 0.1	
Pb	< 0.25				
Cd	0.05				
Co	< 0.1				0.008
Cr	0.2				0.20
Sr	4.2	2.9	2.8		
V					
Mo	0.2			< 0.2	
Ba	3.0				
Ca		331	320	360	
Mg		1160	1120	1200	
K		4380	4360		
P				2300	
Li					
Hg					
Si				1100	
B				0.8	
Se					0.013
Sb					0.003
Rb					1.1



TABELL 5

Svensk rug

	Forasket AA	HNO ₃ /H ₂ SO ₄ AA	HCl, 6 N AA	Forasket Emissjon	Instr. NAA
Cu	3.3	4.3	4.0	2.5	
Fe	32.5	34.6	27.7	32	32.1
Zn	23.7	24.8	22.8	~ 12	24.0
Mn	17.2	20.5	19.8	18	
Ni	0.1			< 0.1	
Pb	< 0.25				
Cd	0.02				
Co	< 0.1				0.006
Cr	< 0.2				0.12
Sr	1.4	1.3	1.5		
V	< 0.2				
Mo	0.6			0.63	
Ba	1.2				
Ca		400	333	390	
Mg		862	855	1100	
K		4740	4633		
P				2800	
Li					
Hg					
Si				66	
B				1.2	
Se					0.040
Sb					≤ 0.002
Rb					2.0





ORGANISASJON

SI's faglige virksomhet er inndelt i fire forskningsseksjoner: data-systemutvikling, elektronikk, materialforskning og industriell kjemi. Hver seksjon er igjen delt i forskningsgrupper. Dessuten blir tverrfaglige prosjektgrupper organisert etter behov.

De enkelte forskere kan følgelig være deltagere i flere prosjektgrupper. Denne organisasjonsform har vist seg effektiv og elastisk. I praksis betyr den at det på kort varsel kan etableres en gruppe av forskere med ulik bakgrunn og fra forskjellige steder i linjeorganisasjonen, og at gruppen fra første stund kan virke som et effektivt arbeidsteam.

ELEKTRONIKK

Automatisering
Måleteknikk
Mikroelektronikk
Biomedisinsk teknikk
Instrumenttjenesten

DATASYSTEM - UTVIKLING

Administrative styringssystemer
Datamaskinassistert konstruksjon
Tekniske datasystemer
Anvendt matematikk
Databehandlingsmetodikk

INDUSTRIELL KJEMI

Næringsmiddelteknologi
Mikrobiologi
Petrokjemi
Miljøkjemi
Kjemisk analyse

MATERIALFORSKNING

Høypolymere materialer og plasiteknologi
Fysisk metallurgi
Bearbeidingsmetallurgi
Høytemperaturkorrosjon
Keramer
Uorganiske prosesser
Materialkarakterisering