

Het Screenen op Metalen



Werkdocument 2002.107X

Auteur: W.G. Vos

3 juni 2002

Het Screenen op Metalen

Naam	Wilbert Vos
Afstudeerrichting	HLO Chemie
Opleidingsinstelling	Hogeschool Utrecht Faculteit Natuur en Techniek F.C. Donderstraat 65 3572 JE Utrecht
Afstudeerinstelling	Rijksinstituut voor Intergraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA)
Afdeling	Informatie en Meettechnologie, Laboratorium voor Anorganische analyse (IMLA)
Locatie	Zuiderwagenplein 2 8224 AD Lelystad
Begeleider	Drs. M.C. Kotte
Afstudeerperiode	Jun. – aug. 2001/ nov. -mei 2002

Voorwoord

Dit afstudeerverslag is tot stand gekomen na een periode van ruim 4 maanden op de afdeling Informatie en Meettechnologie, Laboratorium voor Anorganische analyse (IMLA) bij het Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling (RIZA) te Lelystad.

De afstudeerperiode ging uit van de Hogeschool Utrecht, faculteit natuur en techniek, afdeling chemie, begeleid door Ir. A. George.

Graag wil ik alle medewerkers van de afdelingen IMLA/IMLU bedanken voor alle hulp, ondersteuning en collegialiteit tijdens mijn afstudeerperiode. Verder wil ik een aantal mensen van de verschillende afdelingen binnen het RIZA bedanken voor het voorzien van informatie en hulp.

In het bijzonder wil ik een dankwoord uiten aan Drs. M.C. Kotte en Drs. C.J.H. Miermans voor hun hulp, begeleiding en prettige samenwerking.

Mijn dank

Wilbert Vos

Samenvatting

De tendens van het RIZA is zoveel mogelijk informatie met zomin mogelijk middelen, op een snelle en efficiënte manier inzicht krijgen over de kwaliteit van het milieu. Het screenen van monsters geeft daarin een grote bijdrage. Met een screening kan op een snelle manier veel informatie worden ingewonnen over een meetlocatie. Informatie dat gebruikt kan worden voor een verder diepgaand onderzoek.

Binnen het Laboratorium voor Organische analyse (IMLO) is screening al een waardevolle ingeburgerde methode. Voor het anorganische laboratorium is screening sinds 2001 gedeeltelijk operationeel. Een screening methode voor metalen in drie matrices: oppervlakte-, afvalwater en zwevend stof/sediment (in aanbouw).

Het screenen gebeurt met twee soorten apparaten, een ICP-MS voor oppervlaktewater (via een softwareprogramma) en een ICP-OES voor de andere twee matrices (door middel van een 2-punts kalibratie).

De gegenereerde data van de oppervlaktewater screening is vanaf 2000 gearhiveerd en sinds 2001 voor vier locaties uitgewerkt en getoetst aan toxicologische normen. De locaties zijn Eijsden, Lobith, Maassluis en Schaar van oude Doel.

Het toetsen van de uitgewerkte data gebeurde met bestaande en zelf adhoc aangemaakte normen.

Uit de toetsing kwamen de metalen lithium, lanthaan, seleen, strontium en vanadium naar voren. Deze metalen overschrijden regelmatig de normen. Lithium en strontium overschrijden de normen bij elke locatie consequent. Deze overschrijding dienen als signalering behandeld te worden, een aandachtspunt voor verder onderzoek.

Zo blijkt maar dat een screening methode een krachtig instrument is, voor het bepalen van verder diepgaand onderzoek.

Dat is ook de reden voor een screening methode voor de matrix zwevend stof/sediment. Een methode die gecombineerd moet worden met de huidige kwantitatieve methode.

De methode opzetten is niet het probleem, het bepalen van de prestatiekenmerken in de matrix wel. De zwevend stof/sediment monsters worden gevriesdroogd aangeleverd en na een destructie geanalyseerd. Door de zware matrix worden de prestatiekenmerken drastisch verhoogd.

Van de 38 elementen die worden toegevoegd aan de bestaande kwantitatieve methode zijn er 11 die geen invloed ondervinden van de matrix, met een rapportagegrens van 0.001-0.05 mg/l met een recovery van 78-108 %.

De resterende 27 elementen vertonen bij lage concentraties grote spreidingen binnen de twee gebruikte kwantificeringslijnen. Deze spreidingen worden door de matrix veroorzaakt. De rapportagegrenzen lopen uiteen van 0.05-1.0 mg/l, met een recovery tussen de 75-114% (daarnaast 3 uitbijters van 138, 156, 189%).

De metalen beryllium, lanthaan en strontium hebben in het ringonderzoek redelijke tot goede Z-score. Ze zouden gezien de prestatiekenmerken kwantitatief ipv semi-kwantitatief gemeten kunnen worden.

Tot slot, als we een kennisinstituut willen zijn en projectmatig moeten omgaan met werk, zal er een database voor screening gebouwd moeten worden.

Abstract

The philosophy of the RIZA is to gain as much information as possible with a minimum of resources. In a quick and effective manner to obtain information about the quality of the environment. A screening method can contribute to that. With a sample screening it is possible to quickly obtain information about a specific location. Useful information that can provide further goals for research. Within the organic laboratory the screening method already exists. For the inorganic laboratory it is less common among the analysis of samples. Since 2001 there are two screening methods operational. One for fresh surface water with a ICP-MS and software related calibration (since 2000), a second for waste water with a ICP-OES and two point calibration (zero included). A third method for sediments and suspended matter is under construction.

The acquired data of the fresh water screening is archived since 2000, but processed in 2001. The data is processed and reviewed against environmental limits for four locations, namely Eijsden, Lobith, Maassluis and Schaar van oude Doel.

The data reviewing is done to existing environmental limits and in absence of a limit, it has been self created.

It can be concluded from the review that the metals lithium, lanthanum, selenium, strontium and vanadium exceed the limits frequently.

The metals lithium and strontium consistently exceed the limits for all four locations.

These conclusions should serve as a signal for further research.

So it can be stated that a screening method, can be a powerful instrument for precise environmental research.

That is the main reason for constructing a screening method for the matrix sediments and suspended matter. A combined method with the existing quantitative analysis.

The difficulty lies not in the determination of the emission lines but in the quality assessment. The samples are freeze-dried and decomposed before analysis.

The matrix highly contributes in raising the interference and therefore raising the detection limits and report limits.

From the 38 elements, 11 are not interfered by the matrix. They have a report limit between 0.001 – 0.05 mg/l with a recovery of 78-108 %.

The remaining 27 elements display large variance between emission lines in the low concentration area.

The report limits exceed from 0.05-1.0 mg/l with a recovery of 75-114% (with 3 outliers from 138, 156, 189%).

For the metals beryllium, lanthanum and strontium there were interlaboratory studies available. These metals score from reasonably till good. They can easily be integrated into quantitative analysis.

At last, if RIZA wants to be a progressive organisation, it should build a database for all screening methods. This way it can be a powerful tool within the environmental industry.

Afkortingen

AC	Achtergrond Concentratie
AES	Atomaire Emissie Spectrometrie
CPS	Counts Per Second
EC50	Effect Concentration 50 %
EPA	Environmental Protection Agency
EU/TGD	European Technical Guideline Document
ICP	Inductief Gekoppeld Plasma
IM	Informatie en Meettechnologie
IML	Informatie en Meettechnologie Laboratoria
IMLA	Informatie en Meettechnologie Laboratorium Anorganisch
INS	Integraal Normstelling Stoffen
ISE	International Soil-Analytical Exchange
LC50	Lethal Concentration 50 %
LSW	Landelijke Streefwaarde
MS	Massa Spectrometrie
MTR	Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau
MTT	Maximale Toelaatbare Toevoeging
NIST	National Institute of Standards and Technology
NOEC	No Observed Effect Concentration
NW4	vierde Nota Waterhuishouding
OES	Optische Emissie Spectrometrie
PPM	Parts Per Million
RIZA	Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling

Elementen lijst

Ag	Zilver
Au	Goud
Ba	Barium
Be	Beryllium
Bi	Bismuth
Ce	Cerium
Dy	Dysprosium
Er	Erbium
Eu	Europium
Ga	Gallium
Ge	Germanium
Gd	Gadolinium
Hf	Hafnium
Ho	Holmium
Ir	Iridium
La	Lanthaan
Li	Lithium
Lu	Lutetium
Nb	Niobium
Nd	Neodymium
Os	Osmium
Pd	Palladium
Pr	Praseodymium
Pt	Platina
Rb	Rubidium
Re	Rhenium
Rh	Rhodium
Ru	Ruthenium
Sm	Samarium
Sr	Strontium
Ta	Tantalum
Tb	Terbium
Te	Tellurium
Th	Thorium
Ti	Titaan
Tl	Thallium
Tm	Thulium
U	Uranium
W	Wolfraam
Yb	Ytterbium

Inhoudsopgave

Voorwoord	3
Samenvatting	4
Abstract	5
Afkortingen	6
Elementen lijst	7
Inhoudsopgave	8
1 Inleiding	10
1.1 Algemeen	10
1.2 Literatuur	10
2 Doel	11
3 Probleemstelling	12
4 Screenen	13
4.1 Waarom willen we screenen?	13
4.2 Waarop willen we screenen?	13
4.3 Waarin willen we screenen?	14
4.4 Hoe en waarmee gaan we screenen?	14
5 Theorie	15
5.1 ICP Inductief gekoppeld plasma	15
5.2 Massaspectrometer	16
5.3 Atomaire Emissie spectrometrie AES	18
5.4 TotalQuant	19
6 Resultaten	21
6.1 ICP-MS TotalQuant in oppervlaktewater	21
6.1.1 De borging	21
6.1.2 Zwevend stof	22
6.1.3 Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau	23
6.1.4 Achtergrondconcentraties	24
6.1.5 Vergelijking kwantitatief en semi-kwantitatief	26
6.1.6 Toetsing aan MTR's	26
6.2 ICP-AES screening methode	30
6.2.1 Opzetten methode	30
6.2.2 Lijnen selectie	32
6.2.3 Prestatiekenmerken	32
6.2.4 Resultaten van de prestatiekenmerken	34

7	Conclusie en Discussie	37
8	Aanbevelingen	39
9	Literatuur	40

Bijlage 1	Dixon's outlier.....	41
Bijlage 2	Kp waarden en MTR.....	42
Bijlage 3	Toxicologische methoden.....	43
Bijlage 4	Toxiciteitgegevens	44
Bijlage 5	gepaarde T-toets.....	48
Bijlage 6	Vanadium bij Eijsden	49
Bijlage 7	Lithium bij Eijsden	50
Bijlage 8	Strontium bij Eijsden.....	51
Bijlage 9	Lanthaan bij Eijsden	52
Bijlage 10	Vanadium bij Lobith.....	53
Bijlage 11	Lithium bij Lobith.....	54
Bijlage 12	Strontium bij Lobith	55
Bijlage 13	Lanthaan bij Lobith.....	56
Bijlage 14	Seleen bij Maassluis.....	57
Bijlage 15	Vanadium bij Maassluis.....	58
Bijlage 16	Lithium bij Maassluis	59
Bijlage 17	Strontium bij Maassluis	60
Bijlage 18	Lanthaan bij Maassluis	61
Bijlage 19	Beryllium bij Schaar van oude Doel.....	62
Bijlage 20	Titaan bij Schaar van oude Doel.....	63
Bijlage 21	Vanadium bij Schaar van oude Doel.....	64
Bijlage 22	Seleen bij Schaar van oude Doel.....	65
Bijlage 23	Zilver bij Schaar van oude Doel	66
Bijlage 24	Uranium bij Schaar van oude Doel.....	67
Bijlage 25	Lithium bij Schaar van oude Doel.....	68
Bijlage 26	Strontium bij Schaar van oude Doel	69
Bijlage 27	Emissielijnen.....	70
Bijlage 28	Prestatiekenmerken.....	71

1 Inleiding

Het R.I.Z.A. (Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling) is opgericht in 1920. Het is onderdeel van Rijkswaterstaat en verantwoordelijk voor alle Rijkswateren; het IJsselmeer en de grote rivieren. Om goed onderbouwde adviezen te geven verzamelt het informatie over de toestand van het water en wordt er onderzoek gedaan. De belangrijkste doelstelling van het RIZA luidt als volgt: "Het bevorderen van een maatschappelijk gewenste duurzame waterhuishouding van de binnenwateren, welke de zorg omvat van het op of in de bodem vrij aanwezige water, met het oog op de belangen die daarbij in het geding zijn".

1.1 Algemeen

Het RIZA is onderverdeeld in 4 hoofd- en 2 stafafdelingen, het laboratorium valt onder de hoofdafdeling IM.

De hoofdafdeling Informatie en Meettechnologie (IM) heeft de verantwoording over het inwinnen en opslaan van gegevens over de grote Nederlandse binnenwateren, en het verwerken van deze gegevens tot relevante informatie. Ook wordt er voortdurend gewerkt aan de ontwikkeling van nieuwe meet- en bemonsteringsmethoden. De parameters, meetpunten en meetfrequenties moeten op een zodanige manier gekozen worden dat het een algemeen beeld geeft over de Nederlandse binnenwateren.

Een onderdeel van de afdeling IM is de onderafdeling Informatie en Meettechnologie Laboratorium voor Anorganische analyse (IMLA). Deze onderafdeling is onderverdeeld in drie vakgebieden, namelijk: macro's, metalen en radiochemie. Binnen de vakgebieden wordt gemeten in drie soorten matrices, zwevend stof (sediment), oppervlaktewater (zoet, zout of brak) en afvalwater.

Naast de informatie van de routinematige analyses wil men meer informatie hebben over de toestand van het milieu.

Informatie die door screenen (aftasten) verkregen kan worden. Het screenen van matrices geeft op een snelle manier een indicatie over de bemonsteringslocaties.

Waarna een gedetailleerd onderzoek kan plaatsvinden. Het screenen van monsters kan een aanknopingspunt geven voor verder onderzoek.

1.2 Literatuur

Aan dit onderzoek is geen literatuur studie aan voor afgegaan. De grote lijnen waren alreeds bekend. Wel is de literatuur geraadpleegd voor de achterliggende theorie en als aanknopingspunt voor de interpretatie van resultaten. De literatuur is constant aanwezig in het verslag en hier zal regelmatig naar verwezen worden.

2 Doel

Screening op componenten/elementen is een steeds vaker terugkerend onderwerp, voorheen voornamelijk binnen de organische analytische chemie, nu ook sinds twee jaar binnen de anorganische analytische chemie. Voor de screening van oppervlaktewater naar metalen is een rekenkundig programma aanwezig die een semi-kwantitatief resultaat geeft na analyse met een ICP-MS, de resultaten worden nog niet verwerkt. De doelstellingen voor dit onderzoek zijn:

- 1.) Het verwerken van de met ICP-MS in oppervlaktewater gegenereerde data [8] van de afgelopen twee jaar voor de vier grootste meetlocaties. De meetlocaties zijn Eijsden (waar de Maas ons land binnenkomt), Lobith (waar de Rijn ons land binnenkomt), Maassluis (de nieuwe waterweg (Rijn)) en Schaar van Oude Doel (de Westerschelde).



Fig. 2.1 waterwegen en gebruikte meetlocaties in Nederland

- 2.) Opzetten van een screening methode voor de matrix zwevend stof en sediment in combinatie met de huidige kwantitatieve methode [6].

Ad 1. In oppervlaktewater wordt sinds 1998 met een ICP-MS kwantitatief gekeken naar As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb en Zn. Sinds 1999 is een softwareprogramma genaamd TotalQuant aangeschaft dat semi-kwantitatief het hele periodiek systeem analyseert. Dit programma is gecombineerd met de routinematige ICP-MS metaal analyse [7] en werkt sinds december 1999. De verkregen data is vanaf dat moment gearhiveerd voor elk gemeten oppervlaktewater locatie. Deze data zijn voor vier locaties (met de hoogste bemonsteringsfrequentie) uitgewerkt. Uitgewerkt op betrouwbaarheid, trends en getoetst aan geldende normen [11].

Ad 2. IMLA wil vooruitstrevend zijn op gebied van anorganische analyses, er bestaat een screening naar metalen voor oppervlaktewater, maar niet voor sediment en afvalwater. Renate Waijeret heeft voor haar afstudeeropdracht een screening opgezet voor de matrix afvalwater [9]. Alleen de matrix zwevend stof/sediment heeft nu nog geen screening methode, vandaar dat dit het tweede onderdeel is van het uitgevoerde afstudeeronderzoek. Een screening methode voor zwevend stof/sediment in combinatie met de bestaande kwantitatieve analyse [6].

3 Probleemstelling

De probleemstelling is onderverdeeld in twee delen, eerst de verwerking van de TotalQuant analyse resultaten en ten tweede het opzetten van de screening methode.

TotalQuant

- 1.) De betrouwbaarheid van de resultaten.
- 2.) Opstellen van toets normen
- 3.) Interpretatie van resultaten in verband met zoutwater.

Screening methode voor zwevend stof/sediment met een ICP-OES

- 1.) Het combineren van een semi-kwantitatief screening met een kwantitatieve methode.
- 2.) Vinden van geschikte kwantificeringslijnen
- 3.) Eventuele interferentie van de matrix bij het vaststellen van de prestatiekenmerken.

4 Screenen

4.1 Waarom willen we screenen?

De screening van matrices gebeurt binnen het RIZA laboratorium voornamelijk op organische componenten en niet voor metalen. Het RIZA wil in Europa een kennisinstituut op het gebied van oppervlaktewater, afvalwater en waterbodems zijn. Een kennisinstituut niet alleen voor organische componenten, maar ook voor metalen. In het milieu kunnen nog zeventig metalen in mindere of meerdere mate worden aangetoond. Dit is de eerste en voornaamste reden voor het opzetten van een al omvattende screening in de drie belangrijkste matrices.

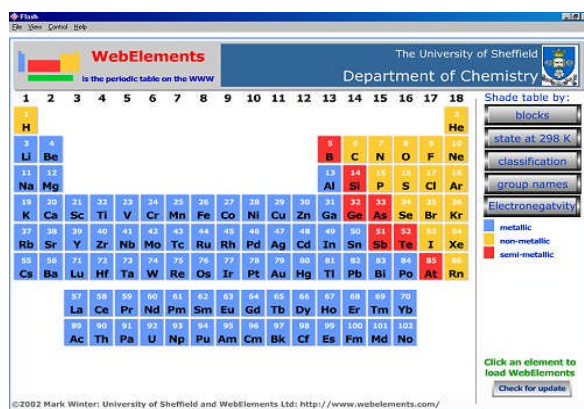
Een tweede belangrijke reden is het verkrijgen van meer data over meetlocaties. Data die wanneer is uitgewerkt, kans geeft voor meerdere projecten en uitbreiding van het routinematige analysepakket. De screening kan een aanknopingspunt geven voor verder gedetailleerd onderzoek.

Ten derde kan men met een lopende screening meegaan in het veranderde milieubeleid dat eens in de vier jaar wordt vastgesteld. De milieunota NW4 [11] waarin steeds meer metalen worden toegevoegd is hier een voorbeeld van. Verder zijn er metalen die onder de meetverplichting (prioritaire stoffen) vallen. Het toevoegen van metalen aan de meetverplichting komt door steeds meer uitgevoerde toxiciteitstudies. In de milieunota staan streefwaarden (lange termijn politiek) en Maximale Toelaatbare Risico (MTR) aangegeven. Het is waardevol de screening data te toetsen aan de geldende normen (MTR's) [11].

Redenen genoeg om te investeren in een screening van de matrices en het bouwen van een database.

4.2 Waarop willen we screenen?

In de screening methode willen we zoveel mogelijk natuurlijk voorkomende metalen hebben. Een methode waarin ca. 61 elementen zitten, hetzij kwantitatief of semi-kwantitatief. Metalen die niet meegenomen worden zijn Na, K, Mg, Ca omdat deze in overmaat aanwezig zijn en geen toxicologische effect hebben. Bij het opzetten van de methode zal blijken welke metalen niet meegenomen kunnen worden.



figuur 4.1 periodiek systeem met groep vermeldingen

4.3 Waarin willen we screenen?

De voornaamste matrices zullen oppervlaktewater, afvalwater en sediment /zwevend stof zijn. Andere matrices zijn ook te gebruiken, te denken aan poriewater, organisme.

Maar deze drie zijn het belangrijkste voor het RIZA.

Het oppervlaktewater kan variëren van zoet, brak tot zout water. De matrix afvalwater varieert van “schoon” koelwater tot en met opgeschoond effluent, daarmee een onverspelbare matrix.

De laatste matrix sediment/zwevend stof kan bestaan uit zwevend stof dat gecentrifugeerd is uit oppervlaktewater en monsters van waterbodems. Deze matrix wordt gevriesdroogd aangeleverd.

In de praktijk blijkt dit de lastigste matrix te zijn door de vele interferenten bij analyse.

4.4 Hoe en waarmee gaan we screenen?

Dit is afhankelijk van de gebruikte methode, voor het oppervlaktewater wordt gebruikt gemaakt van een ICP-MS met TotalQuant kwantificering software [8]. Er wordt gemeten in salpeterzuur destruat [10]. De TotalQuant software berekend langs methodische weg semi-kwantitatieve resultaten uit een opgenomen massaspectrum.

Voor afvalwater maakt men gebruik van een ICP-OES en van een 2-punts (nul meegerekend) kalibratie en wordt gemeten in koningswater destruat [6,10]. De matrix sediment zal een dergelijk gelijke methode krijgen, de destruat bestaan ook uit koningswater [10].

De theorie van de apparatuur zal hierna uitgelegd worden, te beginnen met de ICP, daarna de massaspectrometer en OES techniek.

Als laatste het TotalQuant programma dat gebruikt wordt voor de screening van oppervlaktewater. Na de theorie zal dit rapport gesplitst worden in twee delen.

Eerst de resultaten van de oppervlaktewater screening met de ICP-MS en als tweede het opzetten van een screening methode voor sediment met de ICP-OES.

5 Theorie

5.1 ICP Inductief gekoppeld plasma

ICP staat voor inductively coupled plasma, vertaald betekent dit inductief gekoppeld plasma. Het plasma is voor het eerst in 1942 ontstaan, door Babat. Omstreeks 1960 slaagde Reed erin een plasma te reguleren bij atmosferische druk, bedoeld voor industriële doeleinden. In 1962 zagen de heren Fassel en Greenfield de potentie van het inductief gekoppeld plasma als een hoge temperatuur atomisatie/excitatie bron. Daarna is de ontwikkeling van de ICP spectrometrie in een snel trein vaart gegaan [20].

Hoe werkt een ICP dan?

Het plasma wordt gevormd door de ontsteking van Argon (een edel gas) in een elektromagnetisch veld.

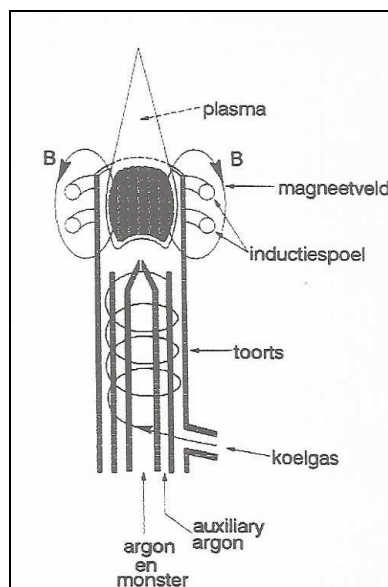


Fig. 5.1 plasma toorts

De torch bestaat uit drie glazen buizen, hier genaamd de buitenste buis, midden buis en binnen buis.

De binnen buis zorgt voor de aanvoer van monster, heeft voor het ontstaan van het plasma een minder belangrijke functie.

De argon die stroomt uit de buitenste buis en midden buis zorgen voor het behoudt/ontstaan van het plasma.

Door het aanleggen van een elektromagnetisch veld wordt de argon elektrisch geleidend gemaakt en het plasma ontstaat. Belangrijk is dat de argon uit de buitenste buis op een roterende manier de torch in stroomt voor de instandhouding van het plasma en het koelen van de torch. [20].

In het plasma vindt de volgende stappen plaats die zorgen voor een atomisatie en ionisatie voor OES en MS detectie.

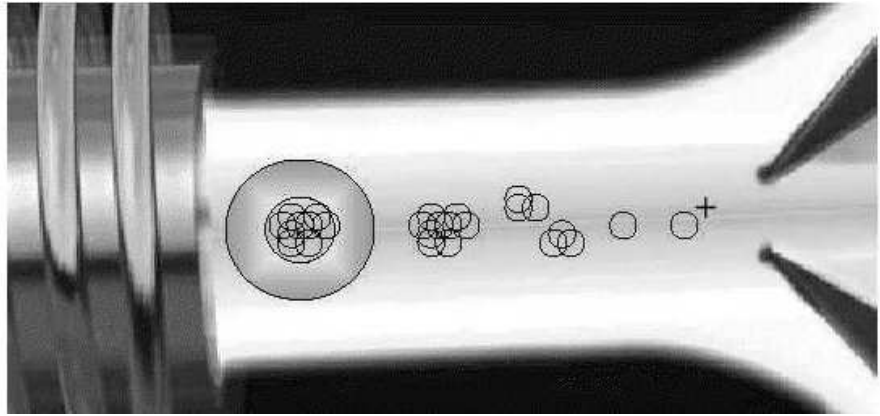


Fig. 5.2 atomisatie proces

Eerst komt de monstervloeistof in de torch als aërosol waarna de vloeistof verdampt. Na verdamping begint de dissociatie van de moleculen en atomen. Voor emissie-spectrometrie gaan de atomen/ionen naar een hogere energie toestand en vervallen naar een stabiele energietoestand onder uitzending van een specifiek spectrum. Voor de massa-spectrometrie is de ionisatie van belang. De ionen ondergaan een conversie naar een 1^+ toestand [18] door de energie in het plasma.

5.2 Massaspectrometer

Een massadetector, detecteert de massa's van ionen, op basis van massa/lading verhouding.

Bij een ICP kan men een massaspectrometer gebruiken als detector. Naast het feit dat een ICP een goede bron van atomisatie/excitatie voor emissie spectrometrie is, bleek het ook een geschikte bron te zijn voor ionisatie van metalen voor de massaspectrometrie. Het plasma converteert de geïoniseerde atomen naar een 1^+ toestand door de aanwezigheid van een overschot aan elektronen. De elektronen zijn afkomstig van het geïoniseerde argon [18]. Met dat gegeven is het mogelijk om een massaspectrometer te gebruiken als detector [18].

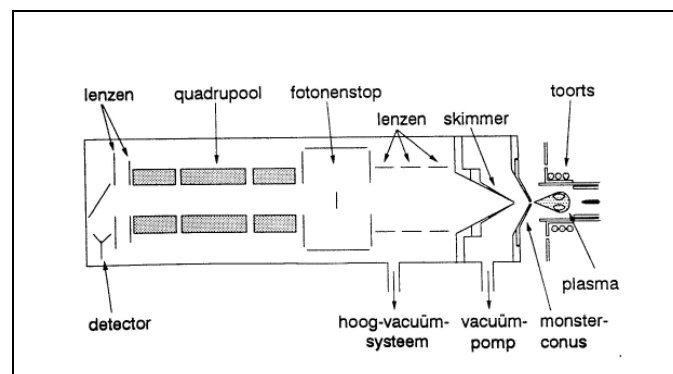


Fig. 5.3 schematisch weergave van een ICP-MS

De massaspectrometer begint na de het plasma met metalen conussen, die ervoor zorgen dat de druk van 10^5 Pa bij het plasma verlaagd wordt tot een druk van 1-100mPa (hoog vacuüm).

De eerste conus is de monsterconus met een de diameteropening van ca. 1 mm. De conus is gemaakt van nikkel en vastgeschroefd op een water gekoelde

plaat die het frontpaneel van het vacuümsysteem van de massaspectrometer vormt.

De tweede conus is de "skimmer" deze staat 2 tot 10 mm achter de monsterconus en heeft een diameteropening van ca. 1 mm maar een scherper hoek dan de monsterconus. De ruimte tussen de conussen wordt vacuüm getrokken tot ca. 100 Pa (laag vacuüm). Achter de skimmer begint het hoog vacuüm dat tussen de 0,1-1 mPa ligt.

Achter de conussen liggen de elektrostatische lenzen, die er voor zorgen dat de ionen stroom gefocusseerd wordt.

Na de lenzen begint de scheiding van de ionen door een quadropool.

De quadropool bestaat uit vier evenwijdige elektrisch geleide staven. Op de tegenover elkaar liggen staven wordt een positieve lading gezet en op de andere een negatieve lading. Door een radiofrequentie oscillator worden op de staafparen een faseverschil geplaatst van 180° . Zodra de ionen de quadropool ingang ondergaan ze een hyperbolische weg. Door het variëren van de gelijkspanning en radiofrequentie zullen uitsluitend ionen met een bepaalde massa/lading verhouding worden doorgelaten, de andere ionen zullen tegen de staven aankomen.

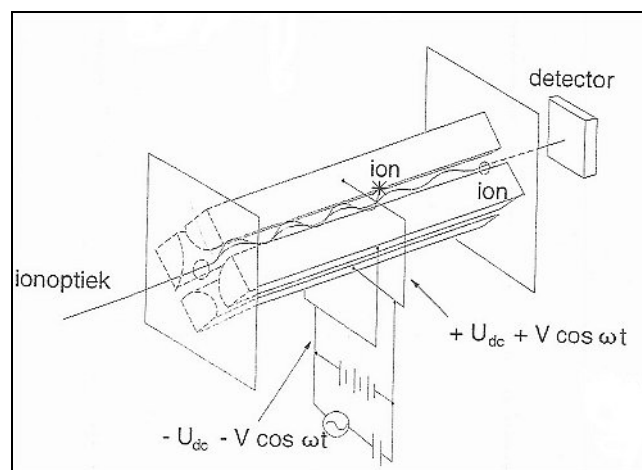


Fig. 5.4 quadropool van de ICP-MS

Na de quadropool begint de detector bestaande uit een opvangelektrode, de collector die deel uitmaakt van een zogenaamde elektronen multiplicator. Een ion dat op de collector valt veroorzaakt een steeds sterker wordende hoeveelheid van elektronen. De ontstaande lawine wordt met een hoog ohmige weerstand omgezet in een door een pc te registreren spanning [20].

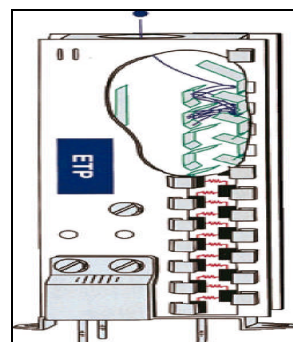
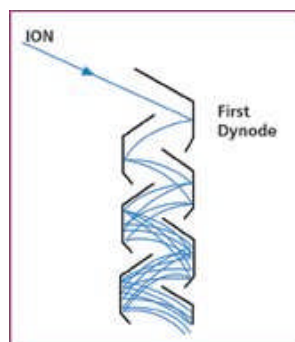


Fig. 5.5 en 5.6 werking elektronen multiplicator

De ICP-MS gebruikt voor dit onderzoek is een Perkin Elmer ELAN 6000.

Als monsterintroductie maakt de ELAN gebruik van een cross flow verstuiver.

5.3 Atomaire Emissie spectrometrie AES

AES (Atomaire emissie spectrometrie) ook wel OES (optische emissie spectrometrie) meet de emissie van de metalen. Elk metaal heeft zijn eigen karakteristiek emissie spectrum. Een spectrum van één of meerdere emissie golflengte(n) waarop deze detecteerbaar is. De ICP zorgt voor de atomisatie van metalen naar een aangeslagen toestand. Een energie verhoging door het opnemen van fotonen. Deze aangeslagen toestand is niet stabiel en het element zal terugvallen naar zijn grondtoestand onder uitzending van energie (licht) van een specifieke golflengte. Deze golflengte(n) zijn metaal karakteristiek.

Voor de detectie van de golflengte zal eerst het licht afkomstig van de metalen en het plasma gescheiden moeten worden door een spectrometer. De spectrometer scheidt het licht door diffractie toe te passen. Dit berust op de theorie dat licht zich als een golf beweging gedraagt en daardoor kan afbuigen van de rechte lijnige weg.

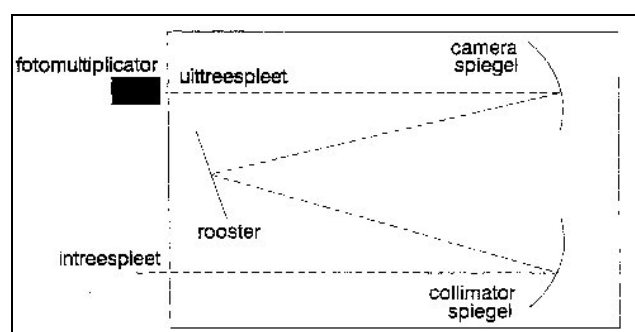


Fig. 5.7 algemene spectrometer

De meeste spectrometer zien er in algemene zin uit als fig. 5.7. Binnen de emissie-spectrometrie zijn er veel veranderingen en toevoegingen van/aan de spectrometers mogelijk, afhankelijk van de toepassingen.

Voor dit onderzoek wordt een ICP-AES van Varian gebruikt. Een Varian Vista simultaan ICP-AES. De Vista gebruikt een hoge resolutie CCD (Charged Coupled Device) spectrometer met echelle techniek. Bij een hoge resolutie spectrometer moet het scheidend vermogen op picometer niveau liggen. Dit is met "normale" spectrometers niet mogelijk en vereist een aantal aanpassingen binnen de spectrometer.

De Vista maakt hiervoor gebruik van een spectrometer met echelle. De Echelle techniek vergroot de diffractie en daarmee de resolutie, door de toepassing van echelle rooster en prediffractie van het spectrum met een monochromator [20].

De combinatie van de echelle met een prisma genereert een 2 dimensionaal spectrum. Het 2-D spectrum wordt in de Vista gedetecteerd met een CCD spectrumchip.

De CCD spectrumchip is een vaste stof sensor die kan meten tussen 167 – 785 nm. De chip bestaat uit 70000 lichtgevoelige pixels die samen met het door Varian gepatenteerde I-MAP technologie het twee dimensionale spectrum

(golflengte,intensiteit) van de echelle kan uitlezen. De hoge resolutiespectrometer kan in combinatie met de echelle, emissielijnen op picometers onderscheiden en een complete meting van 75 elementen in 35 seconden doen.

Na detectie bestaat het metaal spectrum uit een 3 dimensionaal beeld, zoals fig. 5.8.

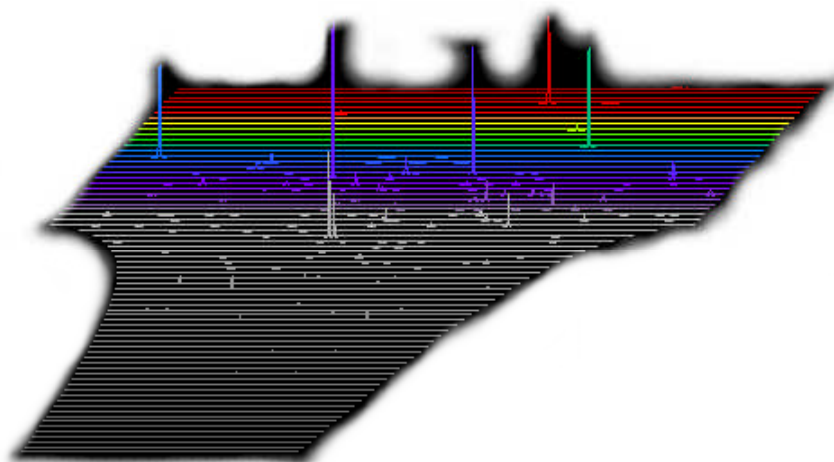


Fig. 5.8 3D echellogram van vista ccd chip

5.4 TotalQuant

TotalQuant is een softwarepakket van de ICP-MS waarmee semi-kwantitatief de concentratie van maximaal 75 elementen in oppervlaktewater kan worden vastgesteld. In tegenstelling tot de kwantitatieve analyse methode waar voor elk te bepalen element standaarden worden gemeten. Bij de TotalQuant worden slechts enkele elementen gemeten, die over het massaspectrum verdeelt zijn [1,8].

De TotalQuant gebruikt deze enkele standaard voor het kalibratieproces om de interne repons data te actualiseren, die de gemeten ion-intensiteiten correleert aan de concentraties van de elementen in de oplossing.

Na het kalibratieproces heeft TotalQuant een berekening gemaakt van CPS/PPM (intensiteit/(mg/l)).

Voor elementen die niet in de standaard aanwezig zijn worden complexe extrapolaties uitgevoerd, om zo tot een actualisering van de repons data te komen.

In het plasma van de ICP-MS ontstaan interferenten, in vaktermen poly-atomische interferenten, die storen op een massapijk van een te bepalen element. Het TotalQuant programma corrigeert hiervoor. De piekintensiteit toekenning aan de elementen kan gezien worden als een aantal simultane wiskundige vergelijkingen voor een verzameling aan intensiteiten tegenover isotoopverhoudingen van elementen en andere ion-soorten die voorkomen in het massaspectrum.

TotalQuant past langs methodische weg verkregen routines (empirische feiten) toe in combinatie met berekeningen om tot een automatische interpretatie van het massaspectrum te komen.

Op deze manier wordt voor elk mogelijk interferent een correctie uitgevoerd op de bruto intensiteit van de massapijk van het te bepalen elementen.

6 Resultaten

6.1 ICP-MS TotalQuant in oppervlaktewater

Oppervlaktewatermonsters worden volgens werkvoorschrift W-8140-4-001 [10] opgewerkt tot salpeterzuur destruat. De destruat worden vervolgens gemeten voor de kwantitatieve analyse [7]. Na de analyse worden de monsters voor een tweede keer aangeboden aan het apparaat voor een metaal screening met de TotalQuant software [8].

Deze semi-kwantitatieve analyse is sinds december 1999 operationeel. Vanaf 2000 is de data gearcheeerd in een Excel werkblad. De data van de vier meest bemonsterde locaties zijn in dit onderzoek uitgewerkt.

De vier locaties zijn:

- Eijsden, waar de Maas ons land vanuit België binnenkomt.
- Lobith, waar de Rijn ons land binnenkomt.
- Maassluis, een meetpunt aan het eind van de Rijn, ook wel de Nieuwe Waterweg genoemd.
- Schaar van Ouden Doel, meetpunt in de Westerschelde, een meetpunt onder invloed van getijde.

Bij de screening worden twee extra monsters meegenomen, een element standaard voor de actualisering van de interne respons en een gecertificeerd monster, een NIST. De NIST (Nationale Institute of Standards and Technology) zorgt voor de borging van de TotalQuant resultaten om zo het semi-kwantitatieve getal betrouwbaarder te maken. De NIST bevat 14 metalen die het totale massaspectrum beslaat

6.1.1 De borging

Bij het uitwerken van de resultaten wordt eerst gekeken naar de analyseresultaten van de NIST. Wanneer de gecertificeerde waarden van de NIST overeenkomen met de resultaten van de TotalQuant is de analyse goed verlopen.

De NIST waarden zijn eerst aan een Dixon's outlier test onderworpen om zo uitbijters te kunnen elimineren. De Dixon's outlier test werkt volgens de volgende formule:

$$Q = \frac{z(H) - z(H - 2)}{z(H) - z(3)}$$

Q = Dixon's waarde

z = set getallen in oplopende volgorde gesorteerd

H = hoogste waarde

Vergelijking 6.1

Een getal is een uitbijter wanneer de berekende Dixon's waarde hoger is dan de Dixon's tabelwaarde [2].

De NIST getallen die voor een element een uitbijter zijn worden uit de dataset van die meetdag verwijderd, dus niet meegenomen in de verwerking van de analyseresultaten.

In bijlage 1 staat de uitschieters bepaling met de berekende Dixon's waarden en tabel waarden

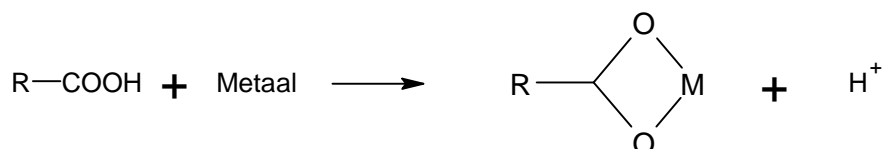
In tabel 6.1 kun je de prestatiekenmerken van de elementen zien. De juistheid (gedefinieerd als gemiddelde waarde gedeeld door de gecertificeerde (juiste) waarde) ligt tussen de 86 en 112 % met een relatieve analysespreiding van onder de 7%.

	Li	Be	B	V	Co	Se	Rb	Sr	Ag	Sb	Te	Ba	Tl	Bi
Gemiddelde	18,10	13,70	151,13	36,47	24,91	12,05	11,93	323,98	1,22	52,07	0,86	566,49	7,03	13,41
Stand. Dev.	1,21	1,07	9,98	1,07	0,63	0,76	0,43	22,21	0,03	4,25	0,05	37,88	0,38	0,71
RSD %	6,7%	7,8%	6,6%	2,9%	2,5%	6,3%	3,6%	6,9%	2,4%	8,2%	6,3%	6,7%	5,4%	5,3%
Juistheid %	109,7	109,3	104,4	103,9	99,6	105,4	91,8	109,9	96,2	96,3	85,8	111,8	96,6	103,2
True value	16,50	12,53	144,80	35,10	25,00	11,43	13,00	294,80	1,27	54,10	1,00	506,50	7,28	13,00

Tabel 6.1 prestatiekenmerken NIST

6.1.2 Zwevend stof

Als tweede criteria is gekeken naar de zwevend stof concentratie. In het analysepakket van de oppervlaktewater meetpunten wordt ook de parameter zwevend stof gevraagd. De analyse van zwevend stof is beschreven in analysewerkvoorschrift [13]. Metalen hebben een grote affiniteit voor zwevend stof. De verdelingscoëfficiënt van zwevend stof/water zal voor de meeste metalen hoog zijn. De affiniteit voor het zwevend stof komt door de aanwezigheid van organische verbindingen (voornamelijk humuszuren). De metalen gaan een complexe verbinding aan met de zuur-groepen van de organische verbindingen onder afsplitsing van een waterstofatoom.



Reactievergelijking 6.1

De opwerking van de TotalQuant gebeurt door een salpeterzuur microwave destructie. De analyse is daarom een totaal meting en bij toetsing zal het zwevend stof gehalte in de berekening meegenomen moeten worden.

De normen waarmee de TotalQuant data wordt getoetst zijn zwevend stof gerelateerde normen. De normen zijn bepaald in gestandaardiseerd water met een zwevend stof concentratie van 30 mg/l. Om normtoetsing uit te voeren zullen de resultaten gestandaardiseerd moeten worden naar een zwevend stof concentratie van 30 mg/l.

De formule hiervoor is:

$$C_{\text{totaal,stand}} = C_{\text{totaal,gemeten}} * \frac{1 + K_p * \frac{30}{1000}}{1 + K_p * \frac{Z_s}{1000}}$$

$C_{\text{totaal,stand}}$ =gestandaardiseerd gehalte (ug/l)
 $C_{\text{totaal,gemeten}}$ =gemeten gehalte (ug/l)
 K_p =verdelingsconstante element (l/g)
 Z_s =zwevend stof gehalte (mg/l)
Vergelijking 6.2

Als ondergrens voor het zwevend stof gehalte wordt 10 mg/l aangehouden, wanneer een zwevend stof concentratie lager dan 10 mg/l is worden de concentraties berekend met een zwevend stof concentratie van 10 mg/l. bij ontbreken van een zwevend stof gehalte wordt 30 mg/l aangehouden [11].

Naast een zwevend stof gehalte heeft men ook een verdelingscoëfficiënt (K_p) nodig.

Niet voor alle metalen is een verdelingscoëfficiënt beschikbaar en zal derhalve berekend moeten worden.

De berekening voor een verdelingscoëfficiënt gebeurt door:

$$K_p = \frac{C_{\text{zwevendstof}}}{C_{\text{opgelost}}}$$

K_p = verdelingscoëfficiënt (l/g)
 $C_{\text{zwevend stof}}$ = concentratie metaal in zwevend stof (ug/g)
 C_{opgelost} = concentratie metaal opgelost in water (ug/l)
Vergelijking 6.3

Voor het berekenen van de K_p waarde zijn de zwevend stof concentratie en opgeloste concentraties uit de literatuur gehaald. In artikel [5] "The significance of the river input of chemical elements to the ocean" staan wereld gemiddelde opgeloste concentratie en zwevend stof concentraties van metalen voor rivieren en zeeën.

De verdelingscoëfficiënten zijn voor de metalen Cesium, Lithium, Scandium, Rubidium, Titaan, Wolfram en Zirkonium met deze berekend. (zie bijlage 2)

6.1.3 Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau

Het Maximaal Toelaatbaar Risiconiveau, afgekort de MTR is een vastgestelde norm. MTR betekent dat een stof deze concentratie in het oppervlaktewater niet mag overschrijden.

De MTR's worden door de projectgroep INS (Integraal Normstelling Stoffen) bepaald.

MTR's voor metalen worden afgeleid volgens de zogenaamde 'added risk approach'. Deze methode houdt in dat de MTR bestaat uit een achtergrondconcentratie met daarbij opgeteld een Maximaal Toelaatbare Toevoeging (MTT). Deze MTT is het toxicologische deel van de MTR.

De MTT's worden als volgt afgeleid. Bij voldoende toxicologische gegevens wordt de MTT afgeleid volgens een statistische extrapolatiemethode; de methode Aldenberg & Jaworska [21,22]. Voldoende toxicologische gegevens betekent 4 NOEC's (No Observed Effect Concentration) voor 4 verschillende taxonomische groepen.

Wanneer deze gegevens niet voorhanden zijn, wordt de MTT afgeleid met behulp van veiligheidsfactoren. In eerste instantie wordt gebruik gemaakt van de EU/TGD factoren (Zie bijlage 3). Hiervoor is een basisset aan gegevens nodig. Als deze set niet beschikbaar is wordt gebruik gemaakt van de veiligheidsfactoren volgens de EPA (Zie bijlage 3).

In bijlage 4 staan de toxicologische dataset's, daaruit zijn de volgende MTT's berekend.

Metaal	MTT (ug/l)
Cs	7.4
Li	1.2
Sc	20
Sr	56
Ti	20
W	2.9
Zr	2.6

Tabel 6.4 berekende MTT's

6.1.4 Achtergrondconcentraties

Een MTT uit de toxicologische dataset's heeft nog een achtergrondconcentratie nodig voor het berekenen van een MTR om mee te toetsen.

Als achtergrond concentratie wordt de concentratie uit een preïndustrieel tijdperk gebruikt, zodat de industrie contaminatie geen bijdrage heeft aan de uiteindelijke MTR.

Dit is mogelijk door metingen te doen aan gedateerde boorkernen van waterbodems. De datering zal dan < 1500 moeten zijn. [12]

Door berekeningen met de verdelingscoëfficiënten kan men de opgeloste en geabsorbeerde metaal concentraties berekenen.[15]

Een tweede mogelijkheid is het analyseren van hedendaagse rivieren die niet blootgesteld zijn aan industriële contaminaties [12]. Dit geldt in mindere mate voor organische componenten dit door de grote mobiliteit van organische verbindingen.

In dit onderzoek zijn voor Cesium, Lithium, Scandium, Strontium en Titaan de achtergrond concentratie niet bekend. De achtergrond zal voor deze metalen behalve Lithium berekend worden met gegevens uit de literatuur. [4,5,11,14] In [5] staan wereld gemiddelde van metaal concentraties in opgeloste vorm en in zwevend stof voor rivierwater en zeewater.

De achtergrond zal berekend worden, met als uitgangspunt het gestandaardiseerd water met een zwevend stof concentratie van 30 mg/l.

Het bepalen van de achtergrond gebeurt door:

$$C_{\text{achtergrond}} = C_{\text{opgelost}} + \frac{30}{1000} * C_{\text{zwevend stof}}$$

$C_{\text{achtergrond}}$ = achtergrond concentratie van oppervlaktewater(ug/l)
 C_{opgelost} =concentratie opgelost in oppervlaktewater(ug/l)
 $C_{\text{zwevend stof}}$ =concentratie in zwevend stof (ug/g)
 Vergelijking 6.4

De volgende concentratie waren berekend.

Metaal	Achtergrondconcentratie (ug/l)
Cs	2.93
Li	2
Sc	0.5
Sr	64.5
Ti	178

Tabel 6.5 berekende achtergrondconcentraties

Voor het metaal Lithium is een preïndustriële achtergrond gebruikt afkomstig uit [4]. Een analyseresultaat uit de Saint Lawrence rivier in Canada. Een rivier die ligt in een onherbergzaam gebied, wat nog niet gecontamineerd is door de aanwezige industrie.

De andere metaal concentraties zijn niet preïndustrieel maar een wereld gemiddelde en zullen daarmee hoger zijn dan daadwerkelijke preïndustriële concentraties. Zie bijlage 2 voor de gegevens.

De MTR's waarmee getoetst zal worden zijn de volgende:

* Zijn zelf samengestelde MTR's uit adhoc MTT's en berekende achtergrond concentraties.

Metaal	MTR (ug/l)	Metaal	MTR (ug/l)
Ag	0.08	Sc*	20.5
Ba	220	Se	5.4
Be	0.2	Sm	0.42
Co	3.1	Sn	220
Cs*	7.4	Sr*	120.5
La	1.01	Ti*	198
Li*	3.2	Tl	1.7
Mo	300	U	1
Nd	1.8	V	5.1
Pr	1	Y	0.94
Sb	7.2		

Tabel 6.6 MTR's

6.1.5 Vergelijking kwantitatief en semi-kwantitatief

Voor de standaard zware metalen [7], die routinematig worden geanalyseerd is een vergelijking mogelijk met de resultaten van de screening methode TotalQuant.

De vergelijking kan een indicatie geven over de betrouwbaarheid en een mogelijk significant verschil van de TotalQuant getallen tov de kwantitatieve methode.

Voor twee metalen koper en chroom in één meetlocatie is een vergelijking uitgevoerd. Koper en chroom worden beide bij de analyse sterk geïnterfereerd. Voor de vergelijking is gekeken naar overeenkomende bemonsteringdata. De verschillen tussen de kwantitatieve en semi-kwantitatieve methode zijn uitgedrukt in absolute verschillen.

Uit de verschillen is een gemiddelde en standaard deviatie berekend.

Voor Koper	gemiddelde absoluut verschil	= 0.42 µg/l
	Standaard deviatie	= 0.37 µg/l

De verschillen zijn absoluut maar over het geheel meet de TotalQuant voor koper hoger dan de kwantitatieve methode.

Voor het tweede metaal Chroom is dit andersom, de TotalQuant resultaten zijn meestal lager dan de kwantitatieve methode

Voor Chroom	gemiddelde absoluut verschil	= 1.48 µg/l
	Standaard deviatie	= 1.38 µg/l

Voor het aantonen van geen significant verschil tussen beide methoden is een gepaarde T-toetst uitgevoerd [19]. Er is geen significant verschil wanneer:

$$|T_{\text{berekend}}| < T_{\text{tabel}}$$

Vergelijking 6.5

Koper	=>	T berekend = 0,8 E-06 (n = 46)
		T tabelwaarde (α = 0.05; n-1) = 2,021

Chroom	=>	T berekend = 0,002 (n = 33)
		T tabelwaarde (α = 0.05; n-1) = 2,042

Voor beide metalen is er geen significant verschil tussen beide methoden. (Zie bijlage 5 voor de meetgegevens.)

6.1.6 Toetsing aan MTR's

De aanwezige data zijn vanaf 1-02-2000 tot aan Februari 2002 getoetst aan de geldende/ zelf berekende normen.

De toetsing aan MTR's zal per bemonsteringslocatie worden weergegeven.

Voor de locatie Schaar van oude Doel zijn de lithium en strontium gehalten gecorrigeerd voor het zout gehalte in de Westerschelde. De reden hiervoor is dat de Westerschelde nog onderhevig is aan getijde en de normen gebaseerd zijn op zoet water.

In artikel 4 "Conservative behaviour of dissolved lithium in estuarine waters" staat de invloed van chloride op lithium en strontium vermeld.

Om de gehalten terug te rekenen naar de gehalten waarbij het lithium afkomstig is van zoet ipv zout water worden de volgende formules gehanteerd.

$$Li_{\text{corrigeerd}} = (Li_{\text{ongecorrigeerd}} - F_{\text{zee}} * Li_{\text{zeewater}}) * \frac{1}{F_{\text{zoet}}}$$

$Li_{\text{corrigeerd}}$ = voor zoet gecorrigeerd Li gehalte (ug/l)

$Li_{\text{ongecorrigeerd}}$ = gemeten Li gehalte (ug/l)

Li_{zeewater} = 176.5 ug Li/l zeewater [4]

F_{zoet} = 1 - F_{zee}

Vergelijking 6.6

$$F_{\text{zee}} = C_{\text{Cl}} / Cl_{\text{zeewater}}$$

F_{zee} = de zeewater factor

C_{Cl} = concentratie chloride (mg/l)

Cl_{zeewater} = concentratie chloride in zeewater (19354 mg/l)

Vergelijking 6.7

Voor Strontium gelden dezelfde formules met voor $Sr_{\text{zeewater}} = 7896.4$ ug Sr/l zeewater.

Eijsden (Maas), 72 bemonsteringen

Metaal	Aantal overschrijdingen	Consequent
Be	2	Nee
Ti	1	Nee
V	13	Nee
Se	5	Nee
Ag	5	Nee
U	1	Nee
Li	67	Ja
Y	2	Nee
Sr	65	Ja
Pr	1	Nee
Sm	2	Nee
La	23	Nee
Nd	4	Nee

Vanadium, de overschrijdingen zijn minimaal. Behalve op 30-10-2001, de overschrijding bedraagt hier meer dan 30 ug/l bij een MTR van 5.1 ug/l. De LSW wordt consequent overschreden, de concentratie zitten dicht bij de MTR als bij LSW. Er is een dalende trend vanaf juni 2000 waarneembaar.

Lithium, de overschrijdingen zijn consequent, met een uitschieter op 30/10/2001 van meer dan 45 ug/l bij een MTR van 3.2 ug/l. Let wel dit is een zelf samengestelde MTR. Over de laatste twee jaar is geen trend waarneembaar de overschrijdingen zijn telkens in dezelfde orde grote

Strontium, de overschrijdingen zijn consequent, met een uitschieter op 30/10/2001 van meer dan 2000 ug/l bij een MTR van 120.5 ug/l. Let wel dit is een zelf samengestelde MTR. Voor strontium is ook geen trend waarneembaar de overschrijdingen blijven constant.

Lanthaan, de overschrijdingen zijn meestal net boven de MTR op drie na. De hoogste uitschieter is op 30/10/2001 met een concentratie van 3.8 ug/l bij een MTR van 1.01 ug/l. Vanaf 2001 is een dalende trend te zien.

In bijlage 6;7;8;9 staan de grafische weergaven van deze 4 metalen.

Lobith (Rijn), 41 bemonsteringen

Metaal	Aantal overschrijdingen	Consequent
Be	4	Nee
Ti	5	Nee
V	15	Nee
Se	4	Nee
Ag	2	Nee
Ba	1	Nee
U	1	Nee
Li	34	Ja
Sr	36	Ja
Y	3	Nee
La	30	Ja
Pr	1	Nee
Sm	2	Nee
Nd	2	Nee

Vanadium, de overschrijdingen zijn minimaal. Behalve op 31-10-2001, de overschrijding bedraagt hier meer dan 40 ug/l bij een MTR van 5.1 ug/l. De LSW wordt consequent overschreden, de concentratie zitten dicht bij de MTR als bij LSW. Er is een dalende trend waarneembaar

Lithium, de overschrijdingen zijn consequent, met een uitschieter op 31/10/2001 van meer dan 85 ug/l bij een MTR van 3.2 ug/l. Let wel dit is een zelf samengestelde MTR.

Strontium, de overschrijdingen zijn consequent, met een uitschieter op 31/10/2001 van meer dan 5000 ug/l bij een MTR van 120.5 ug/l. Let wel dit is een zelf samengestelde MTR. DE concentraties van strontium zijn in een orde grote van 6 keer hoger dan de MTR.

Lanthaan, de overschrijdingen zijn consequent en net boven de MTR, met een uitzondering op 09/02/2000 met een concentratie van meer dan 8 ug/l bij een MTR van 1.01 ug/l.

In bijlage 10;11;12;13 staan de grafische weergaven van deze 4 metalen.

Maasluis, Nieuwe waterweg (Rijn), 39 bemonsteringen.

Metaal	Aantal overschrijdingen	Consequent
Be	4	Nee
Ti	9	Nee
V	29	Ja
Se	29	Ja
Ag	2	Nee
U	3	Nee
Li	32	Ja

Sr	35	Ja
La	28	Ja
Nd	11	Nee
Sm	4	Nee
Pr	2	Nee

Vanadium, de overschrijdingen zijn consequent. Vooral in de periode feb. 2002 t/m Mei 2001 zijn de concentratie ver boven de MTR. Na mei 2001 nemen de concentraties af tot net boven de MTR.

Seleen, de overschrijdingen zijn in 2000 en begin 2001 consequent. De overschrijdingen zijn gemiddeld meer dan een factor 2 boven de MTR. Na mrt. 2001 nemen de overschrijdingen af en de concentratie hoogte van de overschrijdingen ook, er is duidelijk een dalende trend waarneembaar.

Lithium, de overschrijdingen zijn consequent. De overschrijding concentraties zijn ver boven de adhoc MTR. Let wel dit is een zelf samengestelde MTR. Na okt 2000 is er een dalende trend waarneembaar.

Strontium, de overschrijdingen zijn consequent. De overschrijdingen zijn ver boven de adhoc MTR, gemiddeld een factor 5. Let wel dit is een zelf samengestelde MTR. De algemene trend voor strontium is dalende, met een terugkerende concentratie verhoging in de eerste 6-7 maanden van 2000 en 2001

Lanthaan, de overschrijdingen zijn in 2000 consequent, daarna in mindere mate. Vanaf aug 2000 is een dalende trend waarneembaar, met uitzondering van een bemonstering op 11/09/2001 waar een uitschieter is geconstateerd van meer dan 4 ug/l op een MTR van 1.01 ug/l.

In bijlage 14;15;16;17;18 staan de grafische weergaven van deze 5 metalen.

Schaar van oude doel (Westerschelde), 39 bemonsteringen.

Metaal	Aantal overschrijdingen	Consequent
Be	11	Nee
Ti	25	Nee
V	37	Ja
Co	1	Nee
Se	37	Ja
Ag	21	Nee
Tl	1	Nee
U	35	Ja
Li	31	Ja
Y	4	Nee
Sr	31	Ja
La	3	Nee
Nd	2	Nee

Beryllium, 11 overschrijdingen in twee jaar. Met op 02/08/2001 een overschrijding van 35,5 ug/l op een MTR van 0,2 ug/l. Voor de resterende overschrijdingen is geen trend waarneembaar.

Titaan, de meeste overschrijdingen zijn in 2000,. Vanaf aug 2000 is een dalende trend waarneembaar.

Vanadium, een consequente overschrijding van de MTR. De grootste overschrijdingen zijn in 2000, daarna is een lichte daling waarneembaar.

Seleen, de overschrijdingen zijn in 2000 ver boven de MTR. Na 2000 is een dalende trend in de concentratie waarneembaar, maar de overschrijdingen blijven consequent.

Zilver, de grootste overschrijdingen zijn in 2000 daarna zijn de concentraties net boven de MTR.

Uranium, de overschrijdingen zijn consequent, maar net boven de MTR. Behalve op 02/08/2001, op die bemonsteringdag was de concentratie bijna 5 ug/l op een MTR van 1,0 ug/l.

Lithium, de overschrijdingen zijn consequent. In feb – mei 2001 zijn de overschrijdingen extreem hoog. Meer dan een factor 75 groter dan de MTR.

Strontium, de overschrijdingen zijn consequent. Voor 2000 en 2001 is een trend zichtbaar, waarbij de concentraties toenemen in de eerste 7 maanden van het jaar, daarna nemen de concentratie weer af.

In bijlage 19 – 26 staan de grafische weergaven van deze 8 metalen.

6.2 ICP-AES screening methode

Metaal analyses worden voornamelijk in drie matrices gemeten, oppervlaktewater, afvalwater en zwevend stof (sediment).

Voor de matrices oppervlakte- en afvalwater bestaat een screening methode waarmee een groot aantal elementen semi-kwantitatief bepaald worden [8,9]. Voor de matrix sediment bestaat dit nog niet.

Het tweede deel van mijn afstudeeronderzoek bestaat uit het opzetten van een methode voor screening in zwevend stof (sediment).

Het zal een gecombineerde methode moeten worden met de bestaande routinematige kwantitatieve analyse [6]. De huidige analyse van zwevend stof (sediment) is een kwantitatieve methode voor de analyse van Al, Cd, Ca, Cr, Co, Fe, Cu, Pb, Mn, Mg, Mo, Ni, Sc, V, Zn, Zr. Daaraan zal de screening methode worden toegevoegd met zoveel mogelijke elementen.

6.2.1 Opzetten methode

Voor het opzetten van de methode is het zaak om te weten op welke manier dit zal gebeuren.

Hoe verloopt de kwantificering, wat zijn de voorwaarden van de methode.

De voorwaarden voor de te ontwikkelende methode zijn:

- Een gecombineerde methode, de bestaande methode mag er niet onder “lijden”.
- Een screening met zo min mogelijke handelingen voor de analist.
- Een semi-kwantitatief resultaat met een grote betrouwbaarheid.

Voor een screening zal men ion/atoom lijnen moeten selecteren en kwantificeren.
Het kwantificeren kan op twee verschillende methode gedaan worden.

- 1.) Het analyseren van zuivere stoffen en het spectrum opslaan als zijnde een kwantificering bibliotheek.
- 2.) Het meenemen van een kalibratie standaard voor aanvang van analyse.

Voor beide manieren zijn er voordelen en nadelen. Deze zijn hieronder gespecificeerd.

Ad 1. Het opbouwen van een spectra bibliotheek, vergt eenmalig veel tijd, daarna is het makkelijk en snel om een analyse te laten uitvoeren. Hierbij fungeert het spectrum van een zuivere stof als vingerafdruk van dat element, het is niet nodig om zelf lijnen te selecteren, de software zoekt in een analyse zelf naar de beste emissielijn. De analyse geeft de lijn met de hoogste intensiteit als eerste weer.

Een groot nadeel hierbij zijn de veranderende instrument condities en vooral de variërende plasma condities van meetdag tot meetdag. Het is bekend dat een variatie in het plasma, variatie geeft in de analyse resultaten. Dit is te corrigeren met een enkele element standaard (voorkeur voor Mg of Cr), waarbij de plasma condities zo worden gevarieerd dat de verhouding van de ion/atoom emissie lijn dezelfde waarde heeft als op de dag van het meten van de zuivere stoffen. Dit kan een arbeidsintensieve methode worden wanneer de verhouding niet goed reproduceerbaar is.[15].

Daarnaast is deze manier van screenen niet voor elke ICP-AES toepasbaar door het gebruik van verschillende software programma's door fabrikanten.

Ad 2. Een tweede manier is het meenemen van een standaard per analysedag. Een één punts kalibratie. Deze methode zal in dit onderzoek toegepast worden. Een standaard waarmee per meetdag gekalibreerd wordt voor de geldende condities van het apparaat (en vooral het plasma). Bij een dagelijkse kalibratie is men genoodzaakt de emissie lijnen vast te stellen.

De kalibratie zal dan gebeuren op zelf geselecteerde ion/atoom lijnen, in tegenstelling tot methode 1.

De standaard is een mengstandaard van vier oplossingen A,B,C,D. Vier custom made bestelde standaarden.

Concentratie van de vier oplossingen is 100 ug/ml

A	Ag, Al, Bi, Ca, Cd, Co, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Rb, Sr, Tl, U, V, Zn, Zr.
B	Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Yb.
C	Rh, Ru, Au, Ir, Os, Pd, Pt.
D	Ba, Be, Cr, Cs, Cu, Ge, Hf, Li, Mo, Pb, Ni, Re, Sn, Te, Ta, Ti, W.

Vier oplossingen is het minimale aantal dat nodig is, mede door metaal reactie onderling.

Deze oplossingen samen bevatten alle elementen waarna we willen screenen in zwevend stof en sediment.

6.2.2 lijnen selectie

Om een metaal te kwantificeren zijn emissielijnen nodig, hetzij een atoomlijn of een ionlijn. Het verschil tussen beide komt door de dissociatie toestand waarin een element verkeert op moment van het emitteren van fotonen.

Voor het kwantificeren is het wenselijk twee lijnen te hebben, preferabel een atoom- en ion lijn te samen. Één lijn voor kwantificering, een tweede lijn ter controle. Met een kwantificering op atoom- en ionlijn wordt de invloed van de interferenten geminimaliseerd.

Voor de kwantitatieve methode wordt een criteria van maximaal 10% spreiding tussen beide lijnen gehanteerd. Voor de screening zal dit 15 % worden.

De emissielijnen voor dit onderzoek zijn via trial and error bepaald. In eerste instantie is de literatuur geraadpleegd, te beginnen met eigen werkvoorschriften waarin emissielijnen voor andere matrices al gebruikt werden. Daarnaast is voor de ontbrekende metalen gezocht in de software van Varian Vista en spectra boeken [16,17]. In de spectraboeken zijn lijnen geselecteerd waarvan de Boumans intensiteit hoog is en de interferentie van andere metalen niet of nauwelijks aanwezig is.

Voor metalen die volgens de literatuur geen geschikte emissielijn hebben, zijn meerdere lijnen met een hoge intensiteit geselecteerd. Na het bepalen van de prestatiekenmerken is waar mogelijk het aantal lijnen per element teruggebracht naar twee lijnen.

In bijlage 27 staan de emissielijnen per metaal.

6.2.3 Prestatiekenmerken

Voor de implementatie van de emissielijnen in de huidige kwantitatieve methode, zijn prestatiekenmerken nodig. De prestatiekenmerken geven een inzicht in de betrouwbaarheid van de analyseresultaten [19].

Als prestatiekenmerken zijn de volgende statistische grootheden bepaald.

- Detectiegrens

De concentratie waarbij een analiet nog te onderscheiden is van de achtergrond.

Bepaling hiervan is $3 \cdot$ de spreiding in een blanco monster.

- Bepalingsgrens

De laagste concentratie van een analiet waarbij we nog met een redelijke nauwkeurigheid kunnen meten.

De bepalingsgrens is $10 \cdot$ de spreiding in een blanco monster.

- Rapportagegrens

Een afronding van de bepalingsgrens naar het dichtstbijzijnde 1 of 5 getal.

De rapportagegrens is voor ons laboratorium het belangrijkste. Onder deze grens begint neemt de spreiding toe en daarmee de betrouwbaarheid af.

- Recovery

De terugvinding van een element uit een gespiked monster, uitgedrukt als een percentage.

$$REC\% = \frac{100 * (X_{sp} - X_{zo})}{Conc_{sp}}$$

X_{sp} = analyseresultaat met spike

X_{zo} = Analyseresultaat zonder spike

$Conc_{sp}$ = concentratie toegevoegde spike

Vergelijking 6.8

- RSDr

De relatieve standaardafwijking van de binnen laboratorium reproduceerbaarheid.

$$RSD_r = \frac{100 * S_r}{X_r}$$

S_r = Standaarddeviatie

X_r = gemiddelde analyseresultaat

Vergelijking 6.9

- Z-score

Een kwaliteitswaarde afgeleid van derde lijn ringonderzoeken, dat een indruk geeft over de kwaliteit van een analyse.

$$Z_{score} = \frac{X - X_{mean}}{S_d}$$

X = gemeten waarde

X_{mean} = gemiddelde waarde van alle laboratoria

S_d = standaarddeviatie van de laboratoria onderling

Vergelijking 6.10

De detectie-, bepaling- en rapportagegrens zijn vastgesteld, door 4 metingen aan een gevriesdroogd maasslib. Maasslib is binnen IML een veel gebruikt referentiemonster.

Voor de bepaling van de recovery zijn 5 maasslib monsters gespiked (additie).

De Z-score zijn afkomstig van metingen aan gevriesdroogde derde lijn ringonderzoeken. De ringonderzoeken zijn van ISE (International Soil-Analytical

Exchange). Voor de meeste metalen bestaan er geen analyseresultaten, want deze worden niet gemeten door externe laboratoria. De Z-score is goed wanneer $|Z\text{-score}| < 3$.

6.2.4 Resultaten van de prestatiekenmerken

Het hebben van twee emissielijnen betekent niet automatisch betrouwbare analyseresultaten. Een groot probleem is de spreiding tussen twee emissielijnen in het lagere concentratie gebied.

De metalen in tabel 6.7 zijn voor beide emissielijnen wel overeenkomend, de rapportagegrenzen kunnen als zodanig geaccepteerd worden.

Element	Rapportagegrens	Recovery Lijn 1	Recovery Lijn 2	RSDr
	mg/l	%	%	%
Be	0.001	105	105	5.14
Er	0.005	104	104	8.15
Eu	0.005	105	106	7.12
Ho#	0.005	103	104	25.49
La	0.05	107	107	5.06
Lu	0.005	106	106	5.22
Nb#	0.05	76	76	23.59
Re#	0.005	106	97	94.74
Rh#	0.01	97	108	52.44
Sm	0.01	105	104	6.04
Yb	0.005	104	104	6.35

Tabel 6.7 prestatiekenmerken

De RSD_rs de hoogste van de twee emissielijnen.

Voor Ho, Nb, Re en Rh zijn de RSD_r zeer hoog doordat het gehalte onder de detectiegrens ligt, er wordt dan in de ruis gemeten. Het resultaat van de emissielijnen is wel overeenkomstig.

Voor metalen die door de matrix interferentie geen overeenkomende resultaten geven is een bepalingsgrens experiment uitgevoerd.

Maasslib monsters zijn met verschillende concentratie gespiked, na analyse is bekeken vanaf welke concentratie de kwantificeringslijnen overeenkomstig zijn. Als criteria is een recovery van minimaal 70% aangehouden met een onderlinge spreiding in de emissielijnen van maximaal 15 %.

In tabel 6.8 staan hiervan de resultaten.

De gegeven recovery is afkomstig van het recovery experiment wat eerder was uitgevoerd. Bij de recovery bepalingen is de overeenkomstigheid geen probleem doordat het metaal gehalte van het zodanige monster van het recovery gehalte wordt afgehaald.

Rapportagegrens 1 is de oude rapportagegrens van beide lijnen. Wanneer er 1 resultaat staat hebben beide lijnen dezelfde grens, maar zijn de resultaten van de kwantificeringslijnen niet overeenkomstig.

Element	Rapportagegrens 1	Experimentele grens	Recovery Lijn 1	Recovery Lijn 2	RSDr
	mg/l	mg/l	%	%	%
Ag	0.0005/0.01	0.05	102	101	68.59
Au	0.01/0.05	0.1	101	98	1.48
Ba*	0.5	nb	138	140	3.61
Bi#	0.01	0.2	101	nvt	3.02

Ce*	0.1	nb	109	112	4.79
Dy	0.05/0.01	0.3	109	104	6.46
Ga#	0.01	0.2	103	nvt	4.1
Gd	0.01	0.1	106	106	4.73
Hf	0.001	0.05	75	80	5.25
Ir	0.005/0.05	0.4	103	102	10.43
Li	0.01	1.0	143	106	1.78
Nd	0.05	0.3	107	103	5.64
Os	0.05/0.001	0.2	156	156	29.11
Pd	0.001/0.0005	0.2	96	98	10.41
Pr	0.05/0.01	0.3	107	104	8.54
Pt	0.01	0.2	95	84	102.3
Ru'	0.05/0.01	0.8	105	102	7.28
Sr	0.1	0.05	113	114	5.4
Ta	0.01	0.2	102	86	9.48
Tb	0.001/0.0005	0.05	105	102	7.16
Te	0.1	1.0	96	78	49.19
Th	0.01	0.4	108	107	7.16
Ti*	0.5/1.0	nb	189	183	4.4
Tl	0.01/0.05	0.2	103	103	74.91
Tm	0.001/0.005	0.1	104	105	4.69
U#	0.05	0.1	104	nvt	82.03
W	0.05/0.01	0.1	99	97	4.34

Tabel 6.8 prestatiekenmerken

RSD_r is de hoogste van de twee lijnen.

* Maasslib bevat een te hoog gehalte voor bepaling prestatiekenmerken, moet opnieuw geanalyseerd worden met een sediment met een lagere concentratie [19]. De gevoeligheden voor deze metalen zijn hoog waardoor een kleinere rapportagegrens zeer waarschijnlijk is.

#1 kwantificeringslijn aanwezig

'Ru heeft 1 geschikte (Ru 245.657 nm) lijn met een rapportagegrens van 0.05 mg/l

Titaan heeft een hoge recovery van 189 en 183%, oorzaak hiervoor is nog niet duidelijk, heranalyse van de recovery is wenselijk.

De grote spreiding van U, Tl, Pt en Os komt doordat het gehalte onder de detectiegrens ligt, er wordt dan gemeten in de ruis.

De rapportagegrens van Te is verhoogd door de tweede kwantificeringslijn, deze heeft een recovery van ca. 65% tov van de eerste kwantificeringslijn van 110%. Door het verschil in recovery is de spreiding onderling hoog. De hoge RSD_r komt doordat het analyseresultaat onder de detectiegrens ligt. De eerste emissielijn Te 214.282 heeft een RSD_r van 16.11 %

Voor zilver is de tweede emissielijn onderhevig aan interferentie doordat de RSD_r voor deze op 68.59 ligt, de eerste emissielijn heeft een RSD_r van 0.45 %. Zie bijlage 28 voor de prestatiekenmerken.

De Z-score zijn voor 5 metalen bepaald

Metaal	Aantal Dn	ISE 1	ISE 2	ISE 3	ISE 4
Ba		-3.97	-2.47	-13.89	-3.92
Be		-2.15	0.04	-0.07	-0.45
La	5	-0.64	0.51	0.97	0.90
Sr		-0.30	5.87	-1.92	-3.27
Ti		2.90	3.04	3.19	3.22

Tabel 6.10 Z-score

Beryllium en Lanthaan score zeer goed binnen het ringonderzoek, kanttekening voor Lanthaan is het beperkte aantal deelnemers (n=5) .

Barium scoort voor alle vier de ISE monsters zeer laag, dit komt niet overeen met de hoge recovery van 139 %. ISE 1,2 en 4 zijn nog acceptabel voor een screening methode.

Strontium, scoort redelijk tot goed, behalve ISE 2.

Titaan scoort redelijk en zit voor alle 4 de ISE monsters aan de hoge kant, dit is consequent met de te hoge recovery van 189 %.

7 Conclusie en Discussie

TotalQuant

- De betrouwbaarheid van de TotalQuant is voor semi-kwantitatieve begrippen goed. De gecertificeerde standaard (NIST) geeft voor de elementen een juistheid tussen 86 – 112 % met een RSD van minder dan 7 %.
- Bij alle vier de locaties geven de metalen Lithium en Strontium consequent een overschrijding.
- Het metaal lanthaan overschrijdt drie van de vier locaties consequent. Bij Schaar van oude Doel niet, terwijl bij die locatie de meeste overschrijdingen zichtbaar zijn.
- Vanadium is bij 2 van de 4 locaties consequent aanwezig, bij Eijdsen en Lobith respectievelijk 13 en 14 keer als een overschrijding.
- Voor de metalen Lanthaan, Lithium, Strontium en Vanadium zal een aanvullend onderzoek gedaan moeten worden. Want de overschrijdingen zijn een signalering voor verder onderzoek.
- Voor het metaal Seleen moet een onderzoek komen bij de locaties Maassluis en Schaar van oude Doel.
- Wanneer de achtergrondconcentraties van de adhoc MTR's uit preïndustriële monsters zouden komen, zorgt dit voor nog meer overschrijdingen. Een voorbeeld hiervan is Titaan, want de gebruikte achtergrond concentratie is 178 ug/l, met een preïndustriële concentratie zou dit veel lager moeten uitkomen.

Algehele conclusie:

De TotalQuant screening zullen we blijven moeten hanteren. Daarvoor zullen wel een aantal randvoorwaarden moeten komen.

1 Binnen elke analyserun moet een gecertificeerde standaard worden meegenomen, voor een extra kwaliteitscontrole.

2 Er zal een database gebouwd moeten worden waarin het mogelijk is locatie analyses te laten maken. Softwarematig is dit te realiseren.

De kracht van een screening komt tot zijn recht als er met de resultaten actief wordt gewerkt..

Screening methode

- In de screening methode zitten 38 elementen, die semi-kwantitatief bepaald kunnen worden.
- Indium en Rubidium zijn uit de screening gelaten. De emissielijnen van indium zijn te ongevoelig, voor rubidium zijn de lijnen te verschillend.
- De matrix heeft een grote bijdrage in de prestatiekenmerken, rapportagegrenzen worden drastisch verhoogd. Een matrix eliminatie zou een goede optie zijn, wanneer men zeer laag wil meten. Van de in totaal 38 elementen worden er 27 beïnvloed door de matrix. Beïnvloed in kleine en grote mate.
- De 11 niet matrix gevoelige elementen hebben een rapportagegrens van 0.001 – 0.05 mg/l, met een recovery tussen de 76-108%.

-
- De overige 27 elementen hebben een rapportagegrens van 0.05-1.0 mg/l, met een recovery van 75-114% (met 3 uitschieters van 138, 156, 189%).
 - Voor Holmium, Niobium, Osmium, Platina, Rhenium, Rhodium, Thallium en Uranium zijn de RSD, verhoogd doordat het maasslib gehalten bevat die onder de detectiegrens liggen, er wordt dan in de ruis gemeten.
 - Voor Zilver en Tellurium zijn de RSD, verhoogd door de tweede emissielijn. Bij Zilver komt dit door de matrix interferentie, voor Tellurium het verschil in recovery tussen beide emissielijnen.
 - Voor drie metalen kan overwogen worden om ze over te plaatsen naar de kwantitatieve methode. Het gaat hier om Beryllium, Lanthaan en Strontium. De prestatiekenmerken en Z-scores voor deze drie elementen zijn binnen het kwaliteitssysteem acceptabel.
 - De nieuwe screening methode zal bij de huidige methode worden ingepast, met aanpassingen in het werkvoorschrift. Grote aanpassing, is het gebruik van een extra standaard voor de kalibratie.

Algehele conclusie:

Het opzetten van de screening methode is gelukt, er kan voor 38 elementen een semi-kwantitatief resultaat bepaald worden.

Bij het gebruiken van de screening zullen een aantal randvoorwaarden meegenomen moeten worden.

- 1 Er zal een geschikt gecertificeerd monster meegenomen moeten worden binnen elke analyse
- 2 De resultaten zullen in een database moeten komen.

8 Aanbevelingen

- Om de screeningen van de drie matrices te laten functioneren zal er een gezamenlijke database gebouwd moeten worden. In deze database moet het mogelijk zijn per locatie en metaal retrievals te laten uitvoeren, waarin de overschrijden zichtbaar worden gemaakt.
- Voor de sediment screening is matrix eliminatie een mogelijkheid voor lagere rapportagegrenzen. Een eliminatie door middel van ionchromatografie, HPLC of SPE kolommen.
- Een tweede optie voor de sediment screening is het gebruik van pre-concentratie technieken.
- Voor de huidige screening methode in sediment kan men ook proberen interferentie modellen op te stellen. De zogehete achtergrond correcties. Het probleem hierbij is, het achterhalen van de juiste interferenten.

9 Literatuur

1. Perkin Elmer, cursus diktaat interpretation of ICP-MS spectra & introduction to TotalQuant, 2000.
2. Vakgroep Analytische scheikunde UVA, statistiek voor de chemische praktijk, 1990.
3. W.J.M. Boumans, Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy part 1, 1987.
4. P. Stoffyn-Egli, Conservative behaviour of dissolved lithium in estuarine waters. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 1982, 14, 577-587.
5. Martin, J.M. & Whitfield, M., The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In *Trace Metals in Sea Water* (C.S. Wong, J.D. Burton, E. Boyle, K. Bruland and E.D. Goldberg (Eds.)), pp. 265-298, Plenum Press, New York, 1983.
6. E. Wiersma, M. Kotte, R. Breidenbach, W-8140-4350: metalen en P en S in sed en zs en P en S in water met ICP-OES, 2001.
7. C.J.H. Miermans, C. Engeler, E. Wiersma-van Zwieten, C. Kooistra, W-8140-4-330: As Cd Cu Fe Mn Ni Pb Zn met ICP-MS, 1998.
8. V. Smit, scannen van elementen m.b.v. ICP-MS, 1999
9. R. Waijeret, Screening methode voor metalen op de ICP-OES, 2002.
10. E. Wiersma, C. Kooistra, W-8140-4-001_voorbehandeling_metalen, 1999
11. Ministerie van Verkeer en Waterstaat; 's-Gravenhage, Vierde Nota Waterhuishouding; Regeringsbeslissing, 1998.
12. B.J.H. van Os, G. Th. Klaver, D.J. Huisman; Natuurlijke koper- en zinkwaarden in sedimenten van preïndustriële ouderdom; 2001.
13. E. Lippinkhof; W-8140-1-197 gravimetrisch onopgeloste bestanddelen in ow; 1999
14. C. van de Guchte, M. Beek, J. Tuinstra, M. van Rossenberg; Commissie integraal waterbeheer, Normen voor het waterbeheer; 2000.
15. S. Bosch, M.T.C. de Loos-Vollebregt, E.H. van Veen; Quantitative survey analysis by using the full inductively coupled plasma emission spectra taken from a segmented charge coupled device detector: feasibility study; 1996.
16. Perkin Elmer; Optima 3000 wavelength tables;1993
17. R.K Winge, V.A. Fassel, V.J. Peterson, M.A. Floyd; Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy; 1985
18. D.A. Skoog, F.J. Holler , T.A. Nieman; principles of instrumental analysis;5th editon;1998.
19. J. Klaessens, H. van leeuwen; Praktische statestiek voor het laboratorium;1996.
20. M.T.C de Loos-Vollebregt, E.H. van Veen; ICP atomaire emissie spectrometrie; 1992.
21. Aldenberg, T. & J. Jaworska;Uncertainty of the hazardous concentration and fraction affected for normal species sensitivity distributions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*;2000; 46: 1-18.
22. T.P.Traas; Guidance document on deriving environmental risk limits; RIVM report 601501012.
23. M.A. Beek; Afleiding van MTR, ER en VR. Overzicht van ad hoc MTR's 1998-2001; RIZA werkdocument 2002.046X.

Bijlage 1

Dixon's outlier

	Li	Be	B	V	Co	Se	Rb	Sr	Ag	Sb	Te	Ba	Tl	Bi
	17,56	13,11	153,59	36,97	24,87	11,62	12,03	345,75	1,23	54,28	0,88	597,57	7,03	13,52
	17,66	13,62	149,92	34,27	23,68	12,70	11,38	321,83	1,17	49,23	0,86	574,91	6,47	12,37
	17,95	13,07	143,17	35,76	24,24	11,79	11,74	345,14	1,17	53,44	0,88	595,27	6,92	13,61
	18,10	13,52	151,57	35,88	25,19	12,46	12,43	331,20	1,24	56,70	0,95	571,83	6,95	13,77
	19,00	14,62	156,53	37,77	25,50	11,97	12,73	330,46	1,27	56,12	0,90	578,91	7,54	14,48
	19,78	14,88	154,48	37,45	25,79	11,86	12,42	352,29	1,24	54,15	0,85	602,75	7,04	13,74
	17,80	12,85	155,07	36,96	24,82	11,15	11,92	367,61	1,22	52,56	0,82	650,88	7,29	13,99
	16,62	13,58	140,97	35,65	24,43	12,49	11,62	288,31	1,25	56,42	0,93	514,82	6,82	13,26
	17,38	13,87	160,48	38,93	26,06	12,38	11,97	305,56	1,21	56,36	0,86	519,95	6,99	13,75
	18,64	14,10	153,97	36,50	24,72	11,30	11,82	330,41	1,25	58,08	0,85	573,86	7,34	14,03
	16,62	13,58	140,97	35,65	24,43	12,49	11,62	288,31	1,25	56,42	0,93	514,82	6,82	13,26
	27,949uit	16,64	170,21	35,71	24,73	12,54	11,98	581,319uit	1,20	51,74	0,84	1017,135uit	8,02	14,92
	18,94	13,82	152,72	36,35	24,99	13,25	12,04	334,79	1,24	52,47	0,93	584,99	7,21	13,37
	16,36	11,68	129,54	35,13	23,86	11,17	11,38	302,05	1,19	46,29	0,77	541,13	6,66	12,42
	16,70	12,96	141,18	36,12	24,80	10,94	12,10	331,52	1,18	46,65	0,83	601,32	6,88	12,91
	17,59	12,31	144,33	37,63	25,67	11,47	12,48	325,42	1,23	45,77	0,82	528,60	6,92	12,79
	17,76	13,23	140,83	33,31uit	22,225uit	14,02	10,86	301,70	1,078uit	44,29	0,77	518,02	6,47	12,26
	20,35	14,97	164,01	37,05	24,85	11,93	12,05	328,97	1,22	50,44	0,84	576,87	6,67	12,45
	18,68	13,26	153,51	36,47	25,34	11,93	12,17	0,97uit	1,25	53,15	0,87	0,792uit	7,07	13,61
	20,44	14,26	165,49	36,63	25,37	11,58	11,87	300,29	1,20	46,93	0,76	550,42	7,49	13,76
gemiddelde	18,10	13,70	151,13	36,47	24,91	12,05	11,93	323,98	1,22	52,07	0,86	566,49	7,03	13,41
Stand devi	1,21	1,07	9,98	1,07	0,63	0,76	0,43	22,21	0,03	4,25	0,05	37,88	0,38	0,71
RSD	6,7%	7,8%	6,6%	2,9%	2,5%	6,3%	3,6%	6,9%	2,4%	8,2%	6,3%	6,7%	5,4%	5,3%
Juistheid %	110	109	104	104	100	105	92	110	96	96	86	112	97	103
True value	16,50	12,53	144,80	35,10	25,00	11,43	13,00	294,80	1,27	54,10	1,00	506,50	7,28	13,00
n=20	0,489	0,489	0,489	0,489	0,489	0,489	0,489	0,489	0,489	0,489	0,489	0,489	0,489	0,489
n=19	0,501	0,501	0,501	0,501	0,501	0,501	0,501	0,501	0,501	0,501	0,501	0,501	0,501	0,501
grootste	27,95	16,64	170,21	38,93	26,06	14,02	12,73	581,32	1,27	58,08	0,95	1017,14	8,02	14,92
grootste-2	20,35	14,88	164,01	37,63	25,67	12,70	12,43	352,29	1,25	56,42	0,93	602,75	7,49	14,03
grootste-3	19,78	14,62	160,48	37,45	25,50	12,54	12,42	345,75	1,25	56,42	0,93	601,32	7,34	13,99
kleinste	16,36	11,68	129,54	33,31	22,23	10,94	10,86	0,97	1,08	44,29	0,76	0,79	6,47	12,26
kleinste-2	16,62	12,85	140,97	35,13	23,86	11,17	11,38	288,31	1,17	46,29	0,77	514,82	6,66	12,42
kleinste-3	16,70	12,96	140,97	35,65	24,24	11,30	11,62	300,29	1,18	46,65	0,82	518,02	6,67	12,45
dixon >	0,675	0,477	0,212	0,397	0,219	0,486	0,268	0,815	0,255	0,145	0,152	0,830	0,392	0,358
dixon <	0,083	0,398	0,332	0,541	0,586	0,202	0,486	0,852	0,585	0,194	0,318	0,859	0,193	0,108
grootste	20,44	16,64	170,21	38,93	26,06	14,02	12,73	367,61	1,27	58,08	0,95	650,88	8,02	14,92
grootste-2	19,78	14,88	164,01	37,63	25,67	12,70	12,43	345,75	1,25	56,42	0,93	601,32	7,49	14,03
grootste-3	19,00	14,62	160,48	37,45	25,50	12,54	12,42	345,14	1,25	56,42	0,93	597,57	7,34	13,99
kleinste	16,36	11,68	129,54	34,27	23,68	10,94	10,86	0,97	1,17	44,29	0,76	0,79	6,47	12,26
kleinste-2	16,62	12,85	140,97	35,65	24,24	11,17	11,38	288,31	1,18	46,29	0,77	514,82	6,66	12,42
kleinste-3	16,70	12,96	140,97	35,65	24,43	11,30	11,62	300,29	1,19	46,65	0,82	518,02	6,67	12,45
dixon >	0,176	0,477	0,212	0,397	0,244	0,486	0,268	0,325	0,287	0,145	0,152	0,373	0,392	0,358
dixon <	0,097	0,398	0,332	0,410	0,379	0,202	0,486	0,868	0,224	0,194	0,318	0,861	0,193	0,108

Bijlage 2 Kp waarden en MTR

	Kp (l/g)		MTR (ug/l)
Ba	1,35	Be	0,2
Be	0,85	B	650
Co	3,9	V	5,1
Mo	1,12	Co	3,1
Se	0,59	Se	5,4
Tl	1,5	Ag	0,08
Sn	371,5	Ba	220
V	5,5	Tl	1,7
Te	0,45	U	1
Ti	4,2	Nd	1,8
U	0,26	Y	0,94
Ag	100	La	1,01
Sb	3,7	Sm	0,42
		Pr	1
		Nd zout	0,86
		Mo	300
		Sn	220
		Te	niet bekend
		Sb	7,2

Kp waarden en MTR uit de literatuur

	fractie opgelost ug/l	fractie gebonden aan sediment ug/g	Berekende Kp l/g
Li	12	25	2.08
Sr	60	150	2.50
Sc	0.004	18	4500.00
Ce	0.08	95	1187.50
Cs	0.035	6	171.43
Ga	0.09	25	277.78
Rb	1.5	100	66.67
La	0.05	45	900.00
Y	0	30	30.00
Nd	0.04	35	875.00
Sm	0.008	7	875.00
Pr	0.007	8	1142.86

Berekende Kp waarden

	MTT ug/l	Achtergrond conc opgeloste fractie ug/l	gebonden fractie ug/g	MTR adhoc ug/l
Ti	20	10	5600	178
Li	1.2	Preïndustrieel getal		2
Sr	56	60	150	64.5
W	2.9			
Zr	2.6	niet beschikbaar		
Sc	20	0.004	18	0.544
Cs	7.4	0.08	95	2.93

Berekende achtergrondconcentraties en MTR

Bijlage 3 Toxicologische methoden

Beschikbare gegevens	Toegevoegde criteria	MTR gebaseerd op	Veiligheidsfactor
L(E)C50s voor algen, Daphnia en vis (basis set)		L(E)C50aqua-min	1000
Basis set + 1 NOEC (geen algen)	NOEC van dezelfde taxonomische groep als L(E)C50aqua-min (vis of Daphnia)?		
	Ja	NOECaqua-min	100
	Nee: $L(E)C50aqua-min/1000 < NOECaqua-min/100$	L(E)C50aqua-min	1000
	Nee: $L(E)C50aqua-min/1000 \geq NOECaqua-min/100$	NOECaqua-min	100
Basis set + 2 NOEC's	NOEC van dezelfde taxonomische groep als L(E)C50aqua-min?		
	Ja	NOECaqua-min	50
	Nee	NOECaqua-min	100
Basis set + 3 NOEC's	NOEC's voor algen, Daphnia en vis?		
	Ja	NOECaqua-min	10
	Nee: NOEC van dezelfde taxonomische groep als L(E)C50aqua-min	NOECaqua-min	10
	Nee: NOEC niet van dezelfde taxonomische groep als L(E)C50aqua-min	NOECaqua-min	50

EU/TGD veiligheidsfactoren voor aquatische organismen.

Beschikbare data	Toegevoegde criteria	MTR gebaseerd op	Veiligheidsfactoren
L(E)C50 of QSAR schatting	$L(E)C50aqua-min/1000 < NOECaqua-min/10$	L(E)C50aqua-min	1000
L(E)C50 of QSAR schatting voor minimaal algen/kreeftachtigen/vis	$L(E)C50aqua-min/100 < NOECaqua-min/10$	L(E)C50aqua-min	100
NOEC of QSAR schatting**	$L(E)C50aqua-min/1000(100) < NOECaqua-min/10$	L(E)C50aqua-min	100/1000
	$L(E)C50aqua-min/1000(100) \geq NOECaqua-min/10$	NOECaqua-min	10
NOEC of QSAR schatting voor minimaal algen/kreeftachtige/vissen		NOECaqua-min	10

Gemodificeerde EPA veiligheidsfactoren voor aquatische organismen.

Lithium

* Lithiumcarbonaat cas.nr. 554-13-2

Vissen	Fundulus heteroclitus	LC50	Zout	96 uur	17774 ug/l
--------	-----------------------	------	------	--------	------------

* Lithiumchloride cas.nr. 7447-41-8

kreeftachtigen	Daphnia magna	EC50	Zoet	64 uur	1200 ug/l
weekdieren	Dreissena polymorpha	LC50	Zoet	24 uur	140428 ug/l
vissen	Fundulus heteroclitus	LC50	zout	96 uur	315000 ug/l
	Gila elegans	LC50	zoet	96 uur	44590 ug/l
	Morone saxatilis	LC50	zout	96 uur	> 105000 ug/l
	Ptychocheilus lucius	LC50	zoet	96 uur	26923 ug/l
	Xyrauchen texanus	LC50	zoet	96 uur	62697 ug/l

* Ad hoc MTT

De basisset is niet beschikbaar.

Ad hoc MTT = 1,2 ug/l (EPA/1000)

Scandium

* Scandium chloride cas.nr. 10361-8409

algen	Chlorella vulgaris	NOEC	zoet	3-4 maanden	2000 ug/l
-------	--------------------	------	------	-------------	-----------

* ad hoc MTT

De basisset is niet beschikbaar, en gelet op de onzekerheid in gegevens wordt een factor 100 gebruikt in plaats van 10.

Ad hoc MTT = 20 ug/l (EPA/100)

Strontium

* Strontiumnitraat cas.nr. 10042-76-9

nematoden	Caenorhabditis elegans	LC50	zoet	96 uur	465000 ug/l
-----------	------------------------	------	------	--------	-------------

* Strontiumchloride cas.nr. 10476-85-4

kreeftachtigen	Austropotamobius pallipes pall	LC50	zoet	96 uur	440000 ug/l
	Carcinus maenas	EC50	zout	48 uur	56000 ug/l
	Carcinus maenas	LC50	zout	96 uur	553000 ug/l
	Cyclops abyssorum prealpinus	EC50	zoet	48 uur	300000 ug/l
	Daphnia hyaline	LC50	zoet	48 uur	75000 ug/l
	Daphnia magna	EC50	zoet	48 uur	124169 ug/l
	Eudiaptomus padanus padanus	EC50	zoet	48 uur	180000 ug/l
vissen	Blennius pholis	LC50	zout	96 uur	2765000 ug/l
	Morone saxatilis	LC50	zout	96 uur	>92800 ug/l

* ad hoc MTT

De basisset is niet beschikbaar.

Ad hoc MTT = 56 ug/l (EPA/1000)

Rubidium

* Rubidium chloride cas.nr. 7791-11-9

Algen	Chlorella vulgaris	NOEC	zoet	3-4 maanden	210000 ug/l
weekdieren	Dreissena polymorpha	LC50	zoet	24 uur	1101000 ug/l

* ad hoc MTT

De basisset is niet beschikbaar.

Ad hoc MTT = 1101 ug/l (EPA/1000)

Wolfraam

* Wolfraam cas.nr. 7440-33-7

weekdieren	Gastrophryne carolinensis	LC50	zoet	7 dagen	2900 ug/l
vissen	Oncorhynchus mykiss	LC50	zoet	28 dagen	15610 ug/l

* ad hoc MTT

De basisset is niet beschikbaar.

Ad hoc MTT = 2,9 ug/l (EPA/1000)

Gallium

* Galliumchloride cas.nr. 13450-90-3

vissen	Oncorhynchus mykiss	LC50	zoet	28 dagen	3510 ug/l
--------	---------------------	------	------	----------	-----------

* ad hoc MTT

De basisset is niet beschikbaar. Omdat het een chronisch gegeven is wordt een factor 100 gebruikt in plaats van 1000. De acuut chronisch ratio wordt weggelaten.

Ad hoc MTT = 35 ug/l (EPA/100)

Zirconium

* Dichlorooxozirconium cas.nr. 7699-43-6

algen	Chlorella vulgaris	NOEC	zoet	3-4 maanden	1700 ug/l
vissen	Lepomis macrochirus Pimephales promelas	LC50 LC50	zoet zoet	96 uur 96 uur	63640 ug/l 65727 ug/l
wormen	Tubifex tubifex	EC50	zoet	96 uur	221180 ug/l

* Zirconiumchloride cas.nr. 10026-11-6

vissen	Oncorhynchus mykiss	LC50	zoet	96 uur	>20000 ug/l
algen	Selenastrum capricornutum	EC50	zoet	96 uur	2600 ug/l

* Zirconium Sulfuric acid cas.nr. 14644-61-2

vissen	Pimephales promelas	LC50	zoet	96 uur	45055 ug/l
--------	---------------------	------	------	--------	------------

* ad hoc MTT

De basisset is niet beschikbaar.

Ad hoc MTT = 2,6 ug/l (EPA/1000)

Cesium

* Cesiumchloride cas.nr. 7647-17-8

algen	Chlorella vulgaris	NOEC	zoet	3-4 maanden	15000 ug/l
kreeftachtigen	Cyclops abyssorum prealpinus Daphnia hyalina	EC50 LC50	zoet zoet	48 uur 48 uur	400000 ug/l 7400 ug/l

* ad hoc MTT

De basisset is niet beschikbaar.

Ad hoc MTT = 7,4 ug/l (EPA/1000)

Thorium

* Thoriumchloride cas.nr. 10026-08-1

algen	Chlorella vulgaris	NOEC	zoet	3-4 maanden	800 ug/l
-------	--------------------	------	------	-------------	----------

* ad hoc MTT

De basisset is niet beschikbaar. Door het gebrek aan gegevens wordt een factor 100 gebruikt in plaats van 10.

Ad hoc MTT = 8 ug/l (EPA/100)

Niobium

* Niobiumchloride cas.nr. 10026-12-7

algen	Chlorella vulgaris	NOEC	zoet	3-4 maanden	1100 ug/l
protozoa	Tetrahymena pyriformis	IC50	zoet	96 uur	2000 ug/l

* ad hoc MTT

De basisset is niet beschikbaar.

Ad hoc MTT = 2 ug/l (EPA/1000)

Titaan

* Titaniumchloride cas.nr. 7550-45-0

Protozoa	Tetrahymena pyriformis	IC50	zoet	9 uur	20000 ug/l
----------	------------------------	------	------	-------	------------

* Titanium Sulfuric acid cas.nr. 10343-61-0

vissen	Pimephales promelas	LC50	zoet	96 uur	31369 ug/l
--------	---------------------	------	------	--------	------------

* Titaniumoxide cas.nr. 13463-67-7

kreeftachtigen	Daphnia magna	EC50	zoet	48 uur	>1000000 ug/l
vissen	Fundulus heteroclitus	LC50	zout	96 uur	>1000000 ug/l

* ad hoc MTT

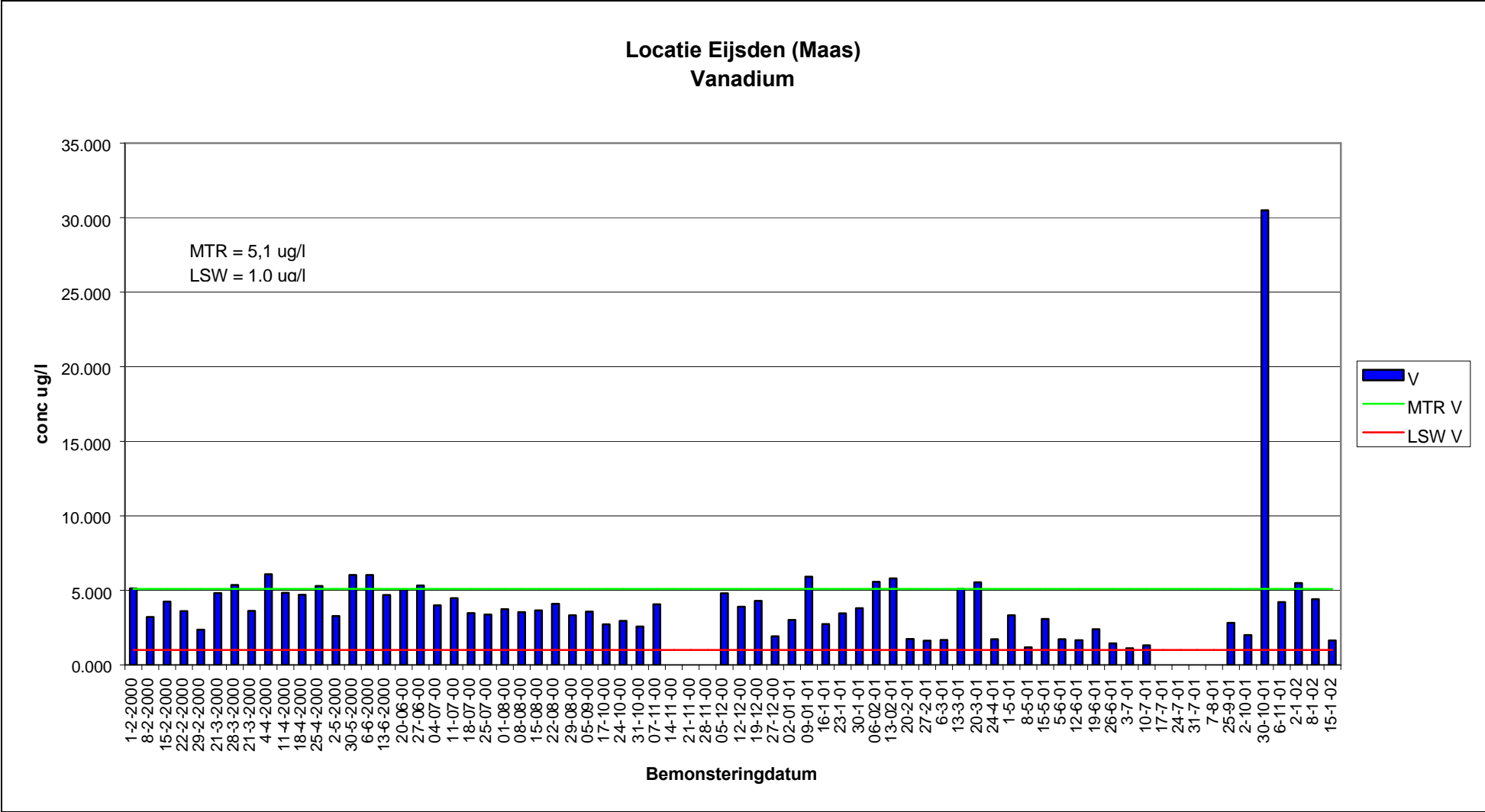
De basisset is aanwezig. De EU/TGD factoren kunnen worden gebruikt.

Ad hoc MTT = 20 ug/l (EU/TGD/1000).

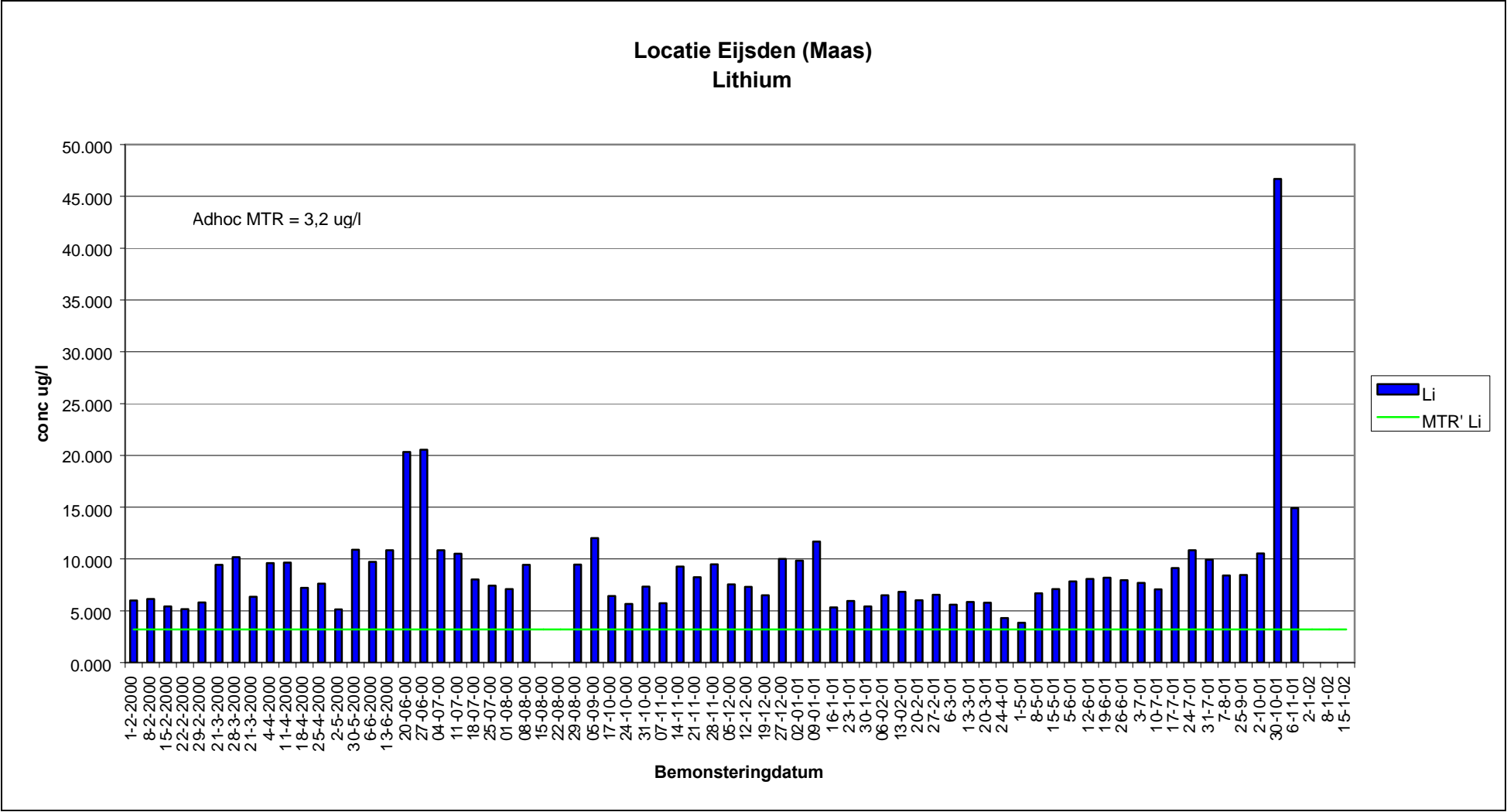
Bijlage 5 gepaarde T-toets

Cu		Cr	
TQ	Kwantitatief	TQ	Kwantitatief
10.915	10.43	2.81	1.00
4.912	4.24	2.21	0.90
4.085	3.76	2.06	1.30
4.184	3.93	1.27	1.40
4.111	4.12	2.04	0.90
3.693	3.65	2.32	1.10
3.648	3.61	1.62	0.00
3.840	3.65	2.65	1.10
3.945	3.86	2.54	1.40
3.641	3.58	1.70	1.00
5.599	5.08	2.22	1.40
5.159	4.63	2.73	1.50
2.970	2.43	3.41	2.60
5.900	5.36	3.68	4.50
11.476	10.92	2.72	4.30
3.892	3.94	2.14	4.40
3.456	2.8	1.56	3.20
4.820	3.83	1.12	1.00
4.224	4.19	1.66	1.10
12.582	10.86	1.98	1.20
7.306	6.17	1.39	1.90
6.308	6.16	1.69	0.50
5.008	4.8	1.67	1.20
3.662	2.91	1.94	1.20
5.322	4.97	1.86	0.70
10.784	10.07	3.32	1.10
5.202	5.06	6.73	0.20
5.536	4.56	3.44	1.00
5.712	5.27	8.29	2.80
5.360	4.96	4.31	0.90
7.468	7.02	3.22	1.30
7.790	6.43	3.59	3.10
7.702	7.35	0.59	0.90
5.752	5.48		
9.870	9.97	T-toets	0.0017
5.590	4.89	n=33	
4.740	4.95		
3.718	3.94		
1.084	1.71		
2.162	2.43		
4.684	5.09		
2.3	2.16		
8.408	8.14		
3.268	3.19		
7.800	7.63		
6.134	6.16		
T-toets	7.6792E-06		
n=46			

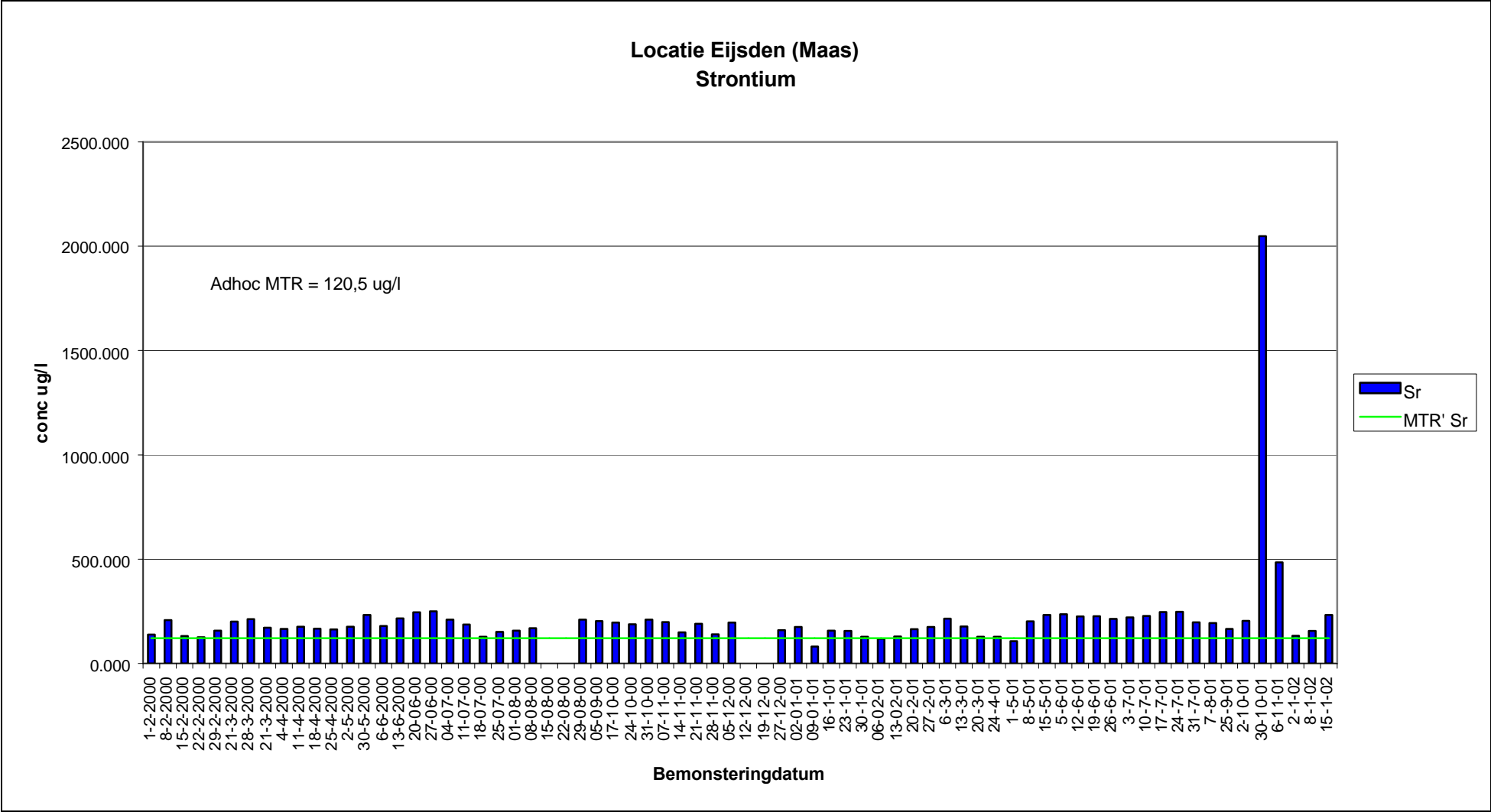
Bijlage 6 Vanadium bij Eijsden



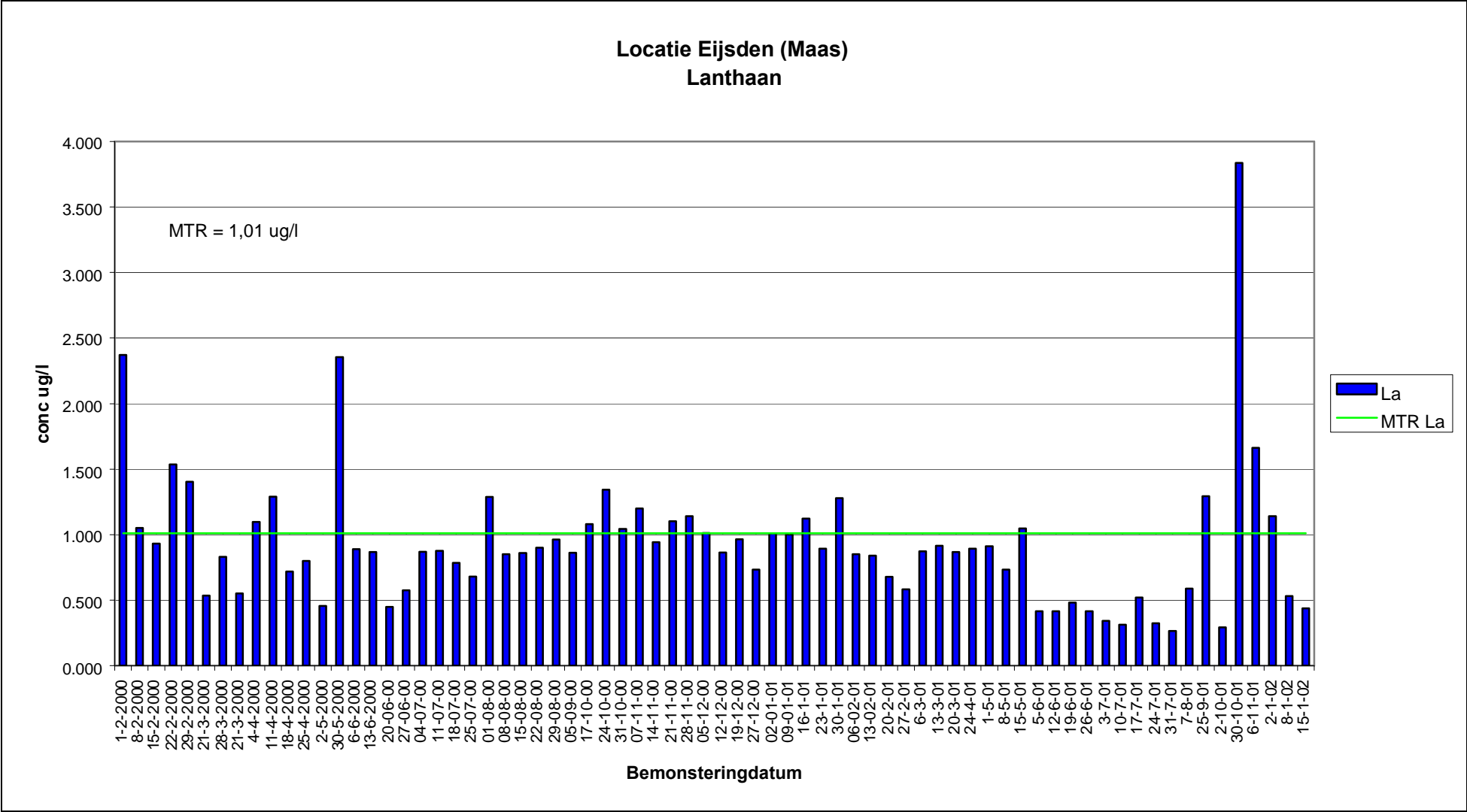
Bijlage 7 Lithium bij Eijsden

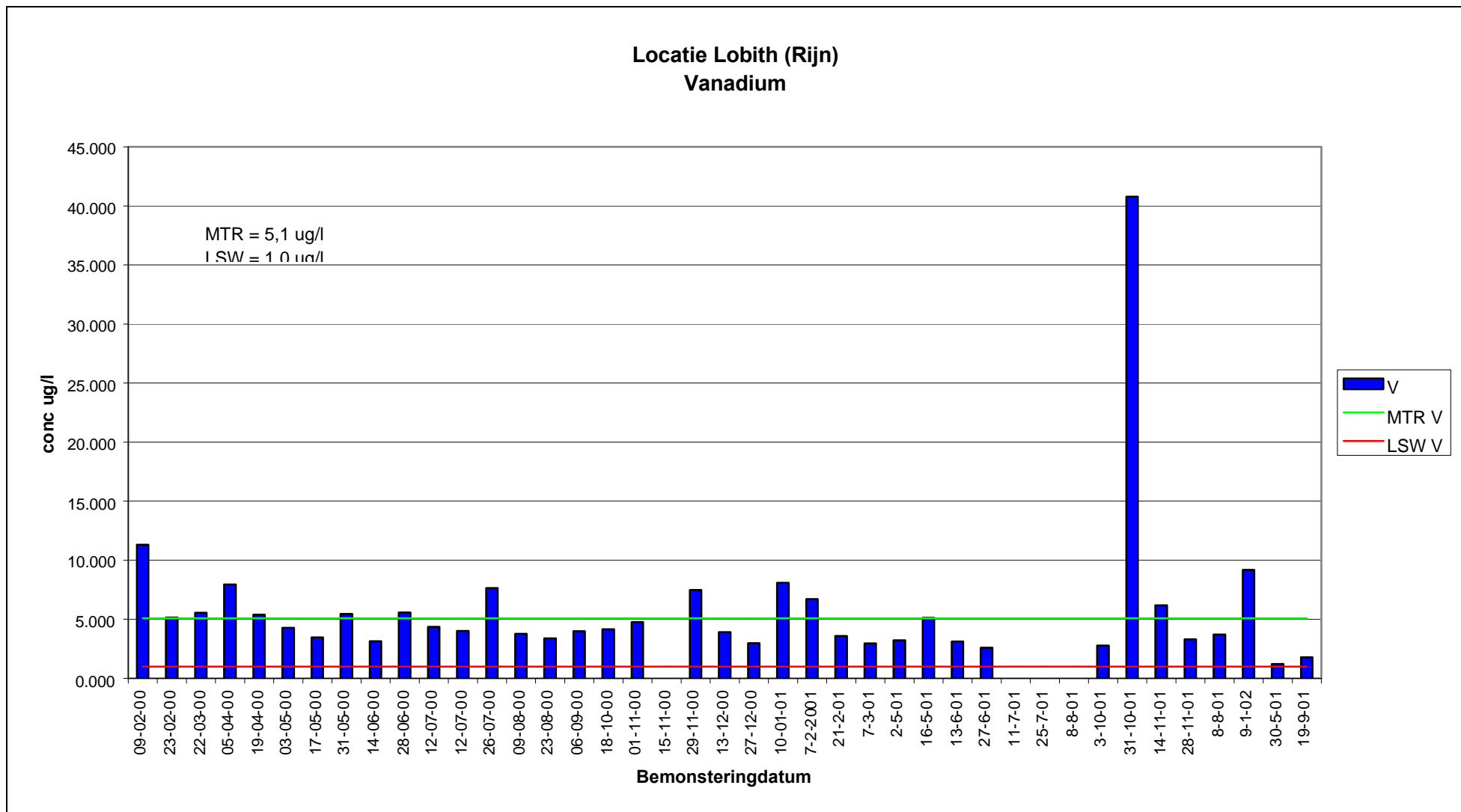


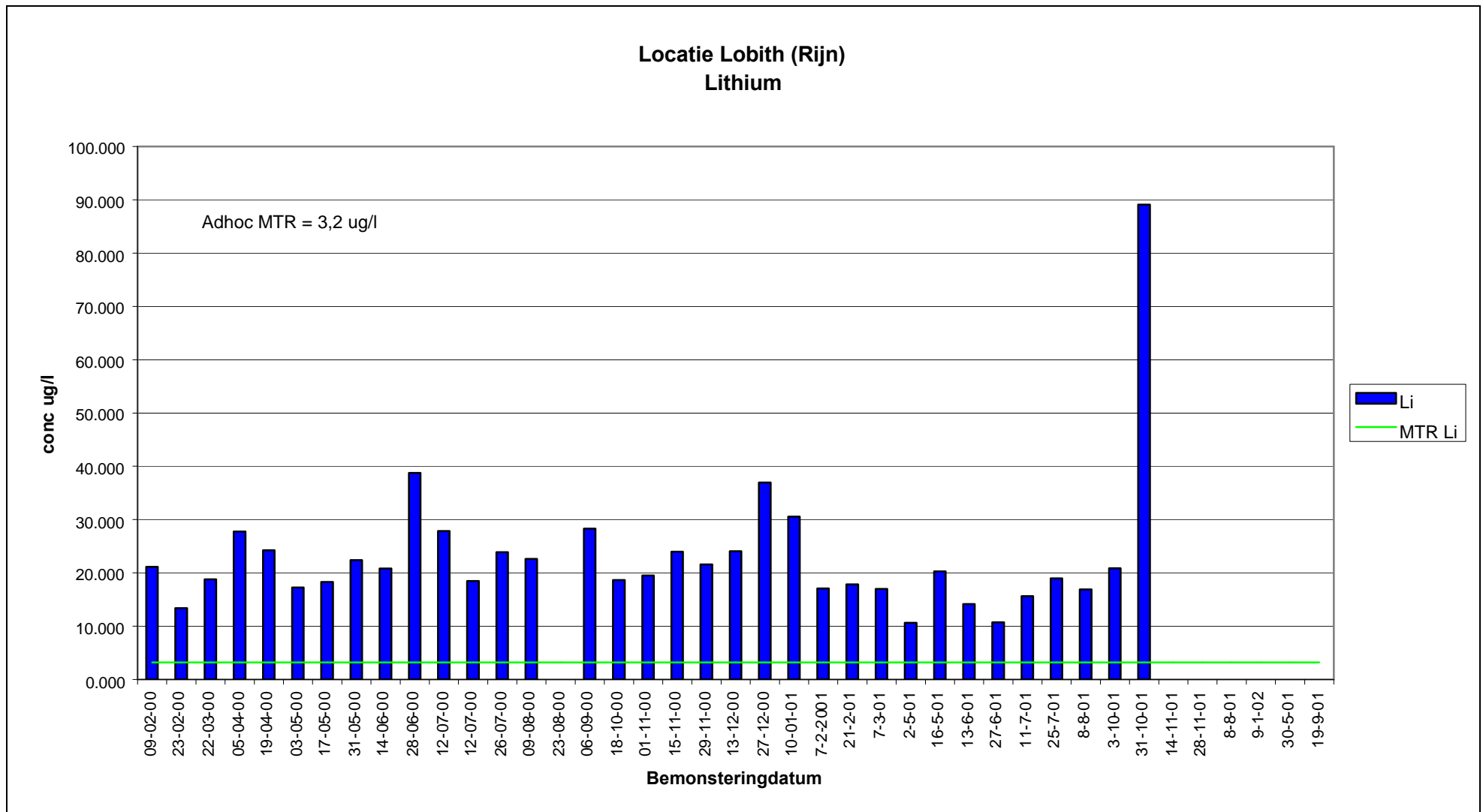
Bijlage 8 Strontium bij Eijsden



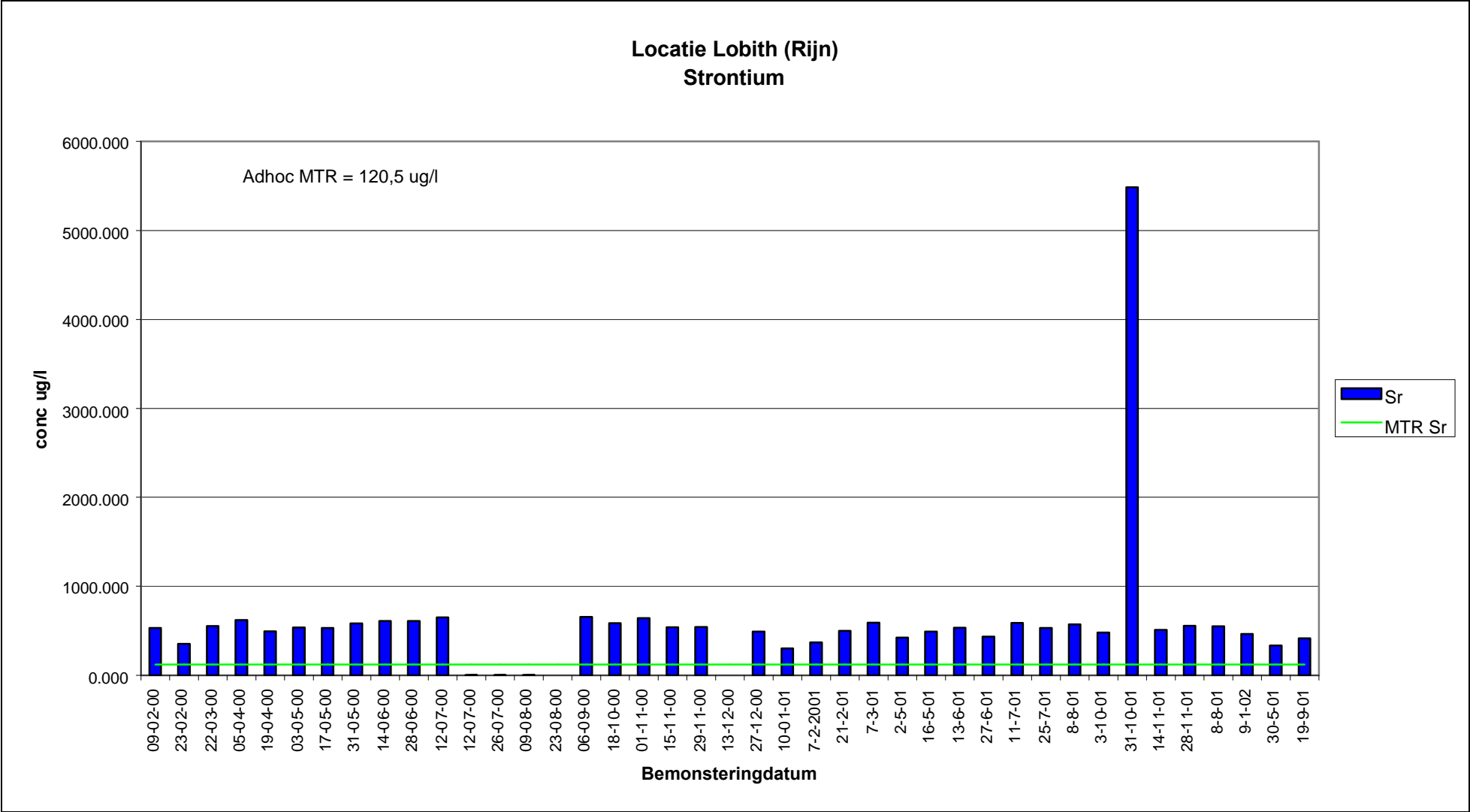
Bijlage 9 Lantaan bij Eijsden

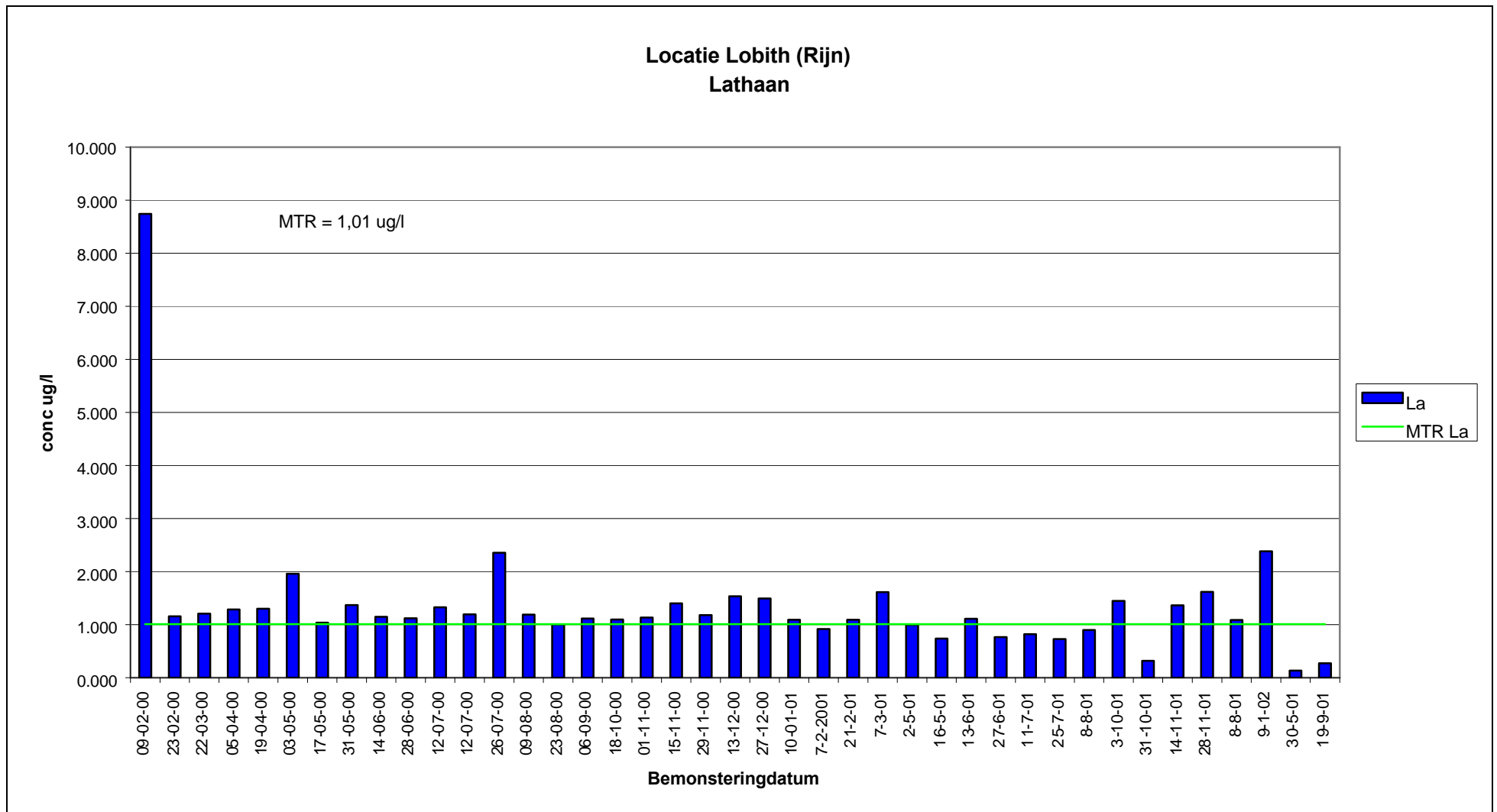


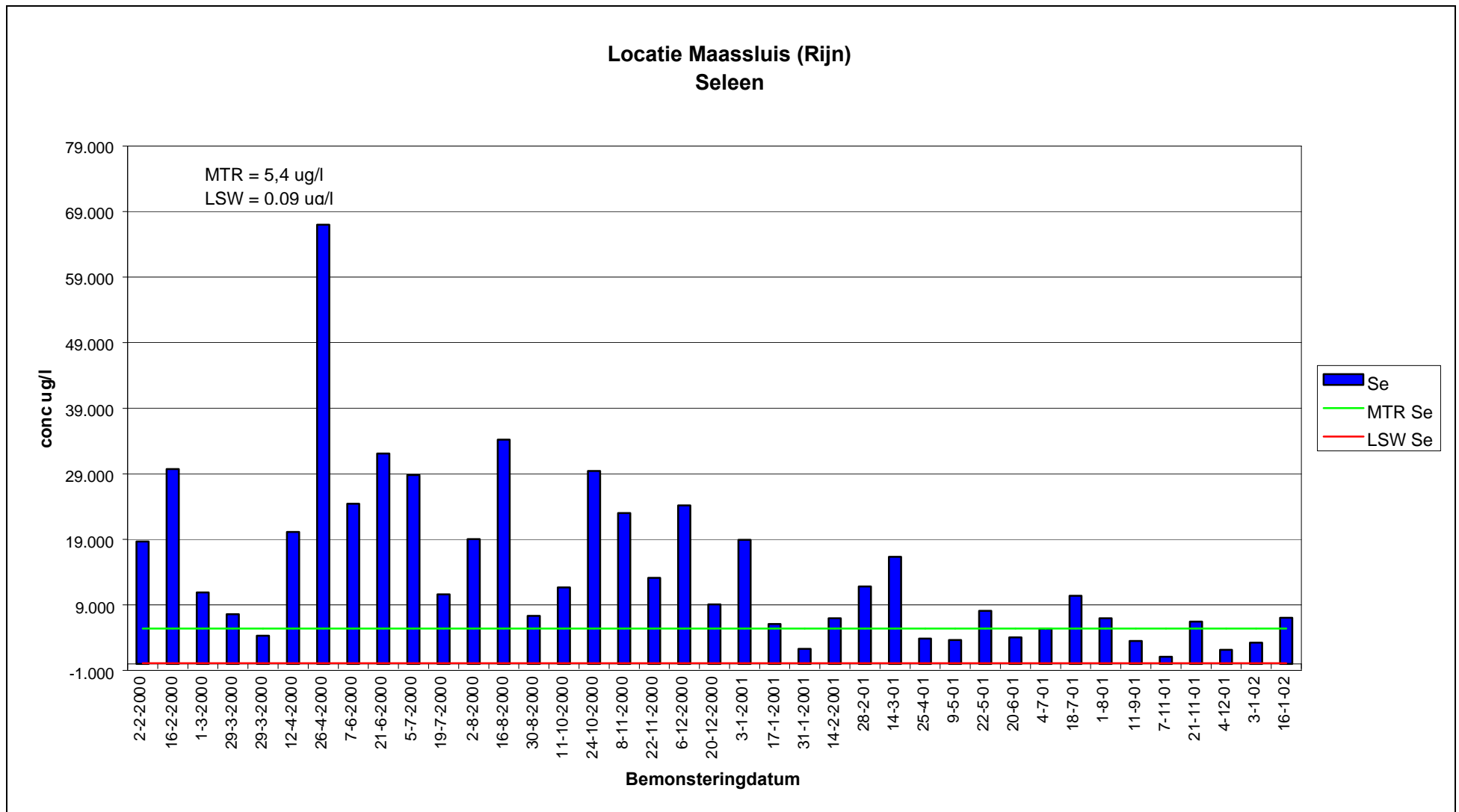


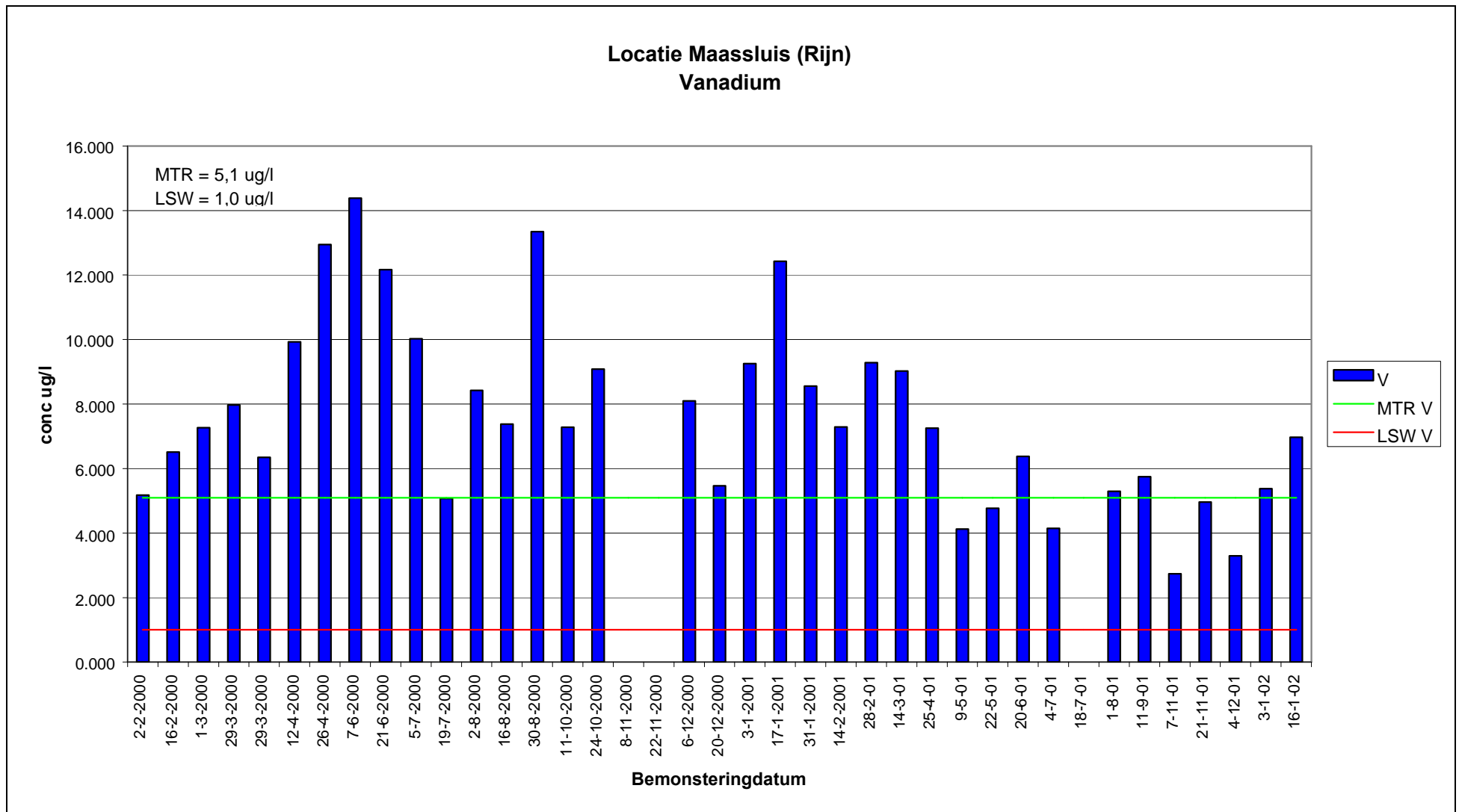


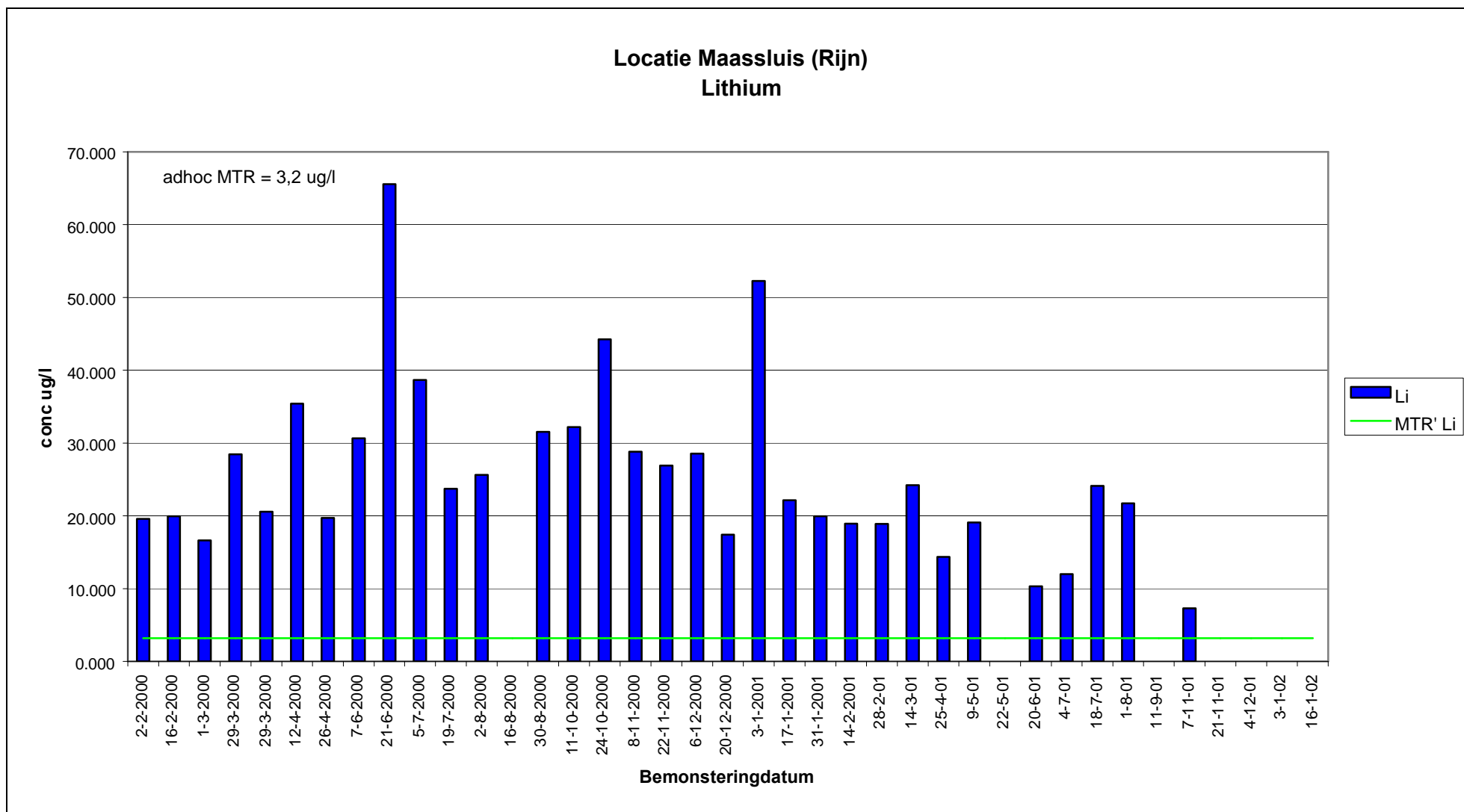
Bijlage 12 Strontium bij Lobith

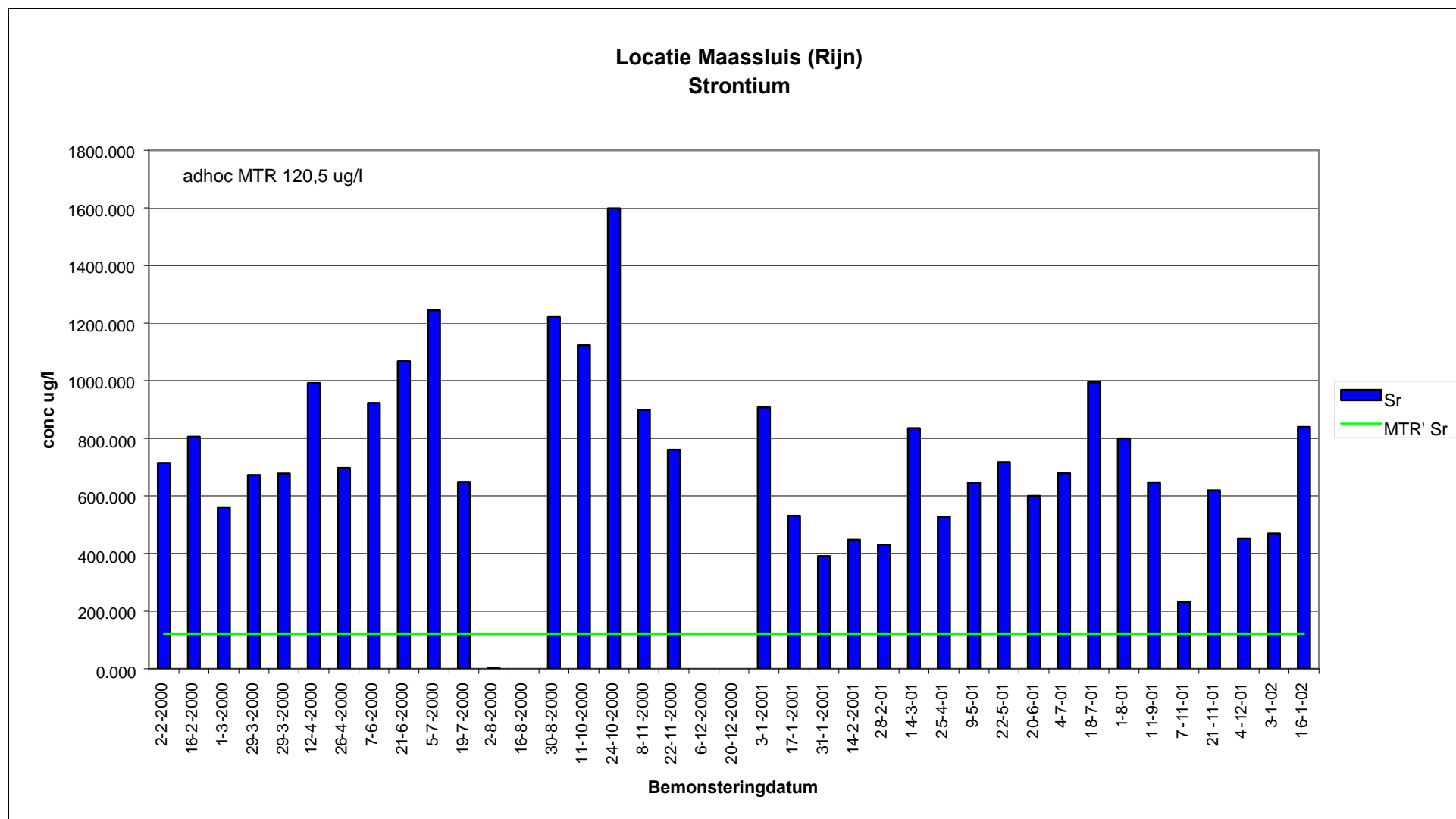


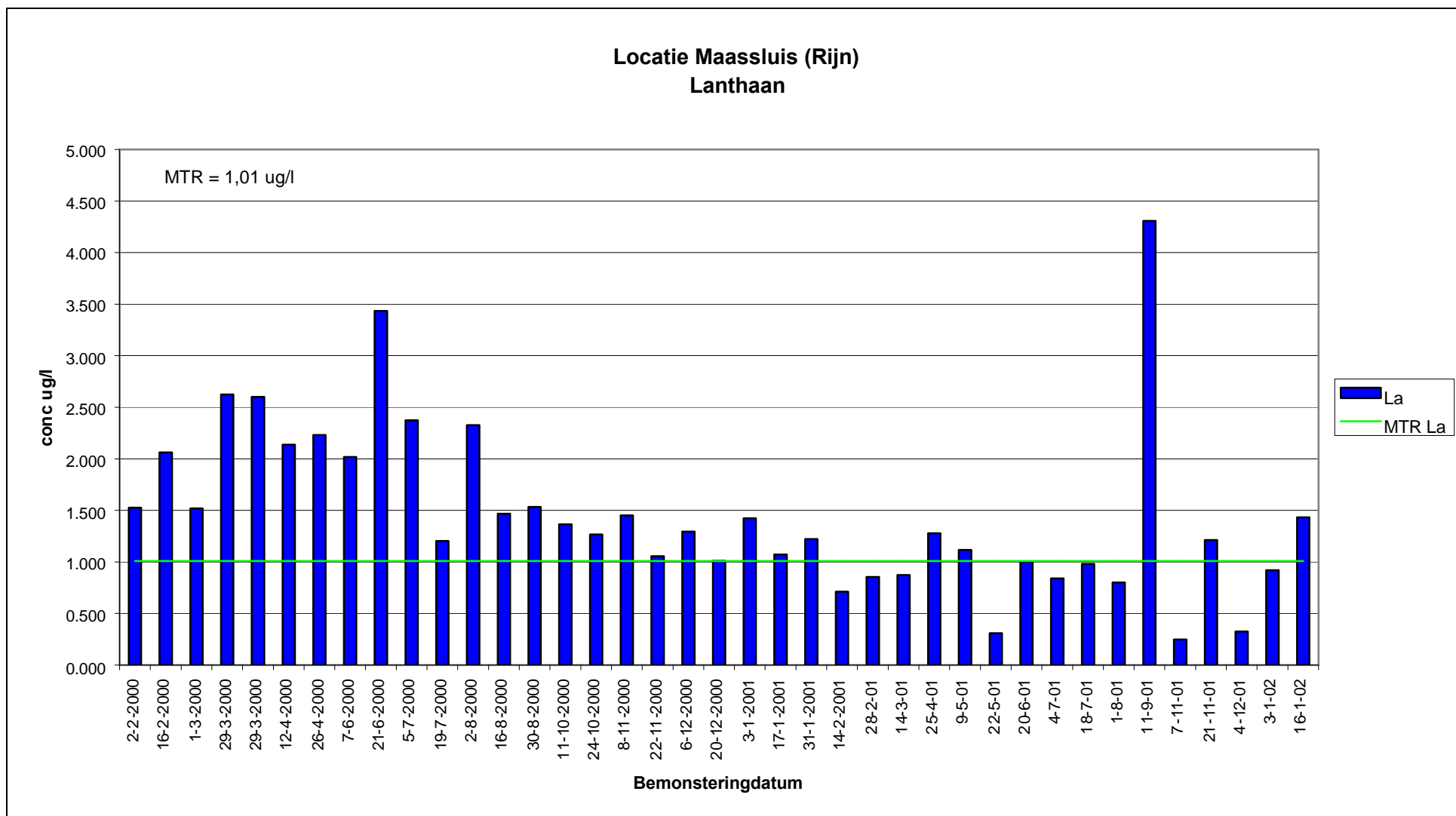


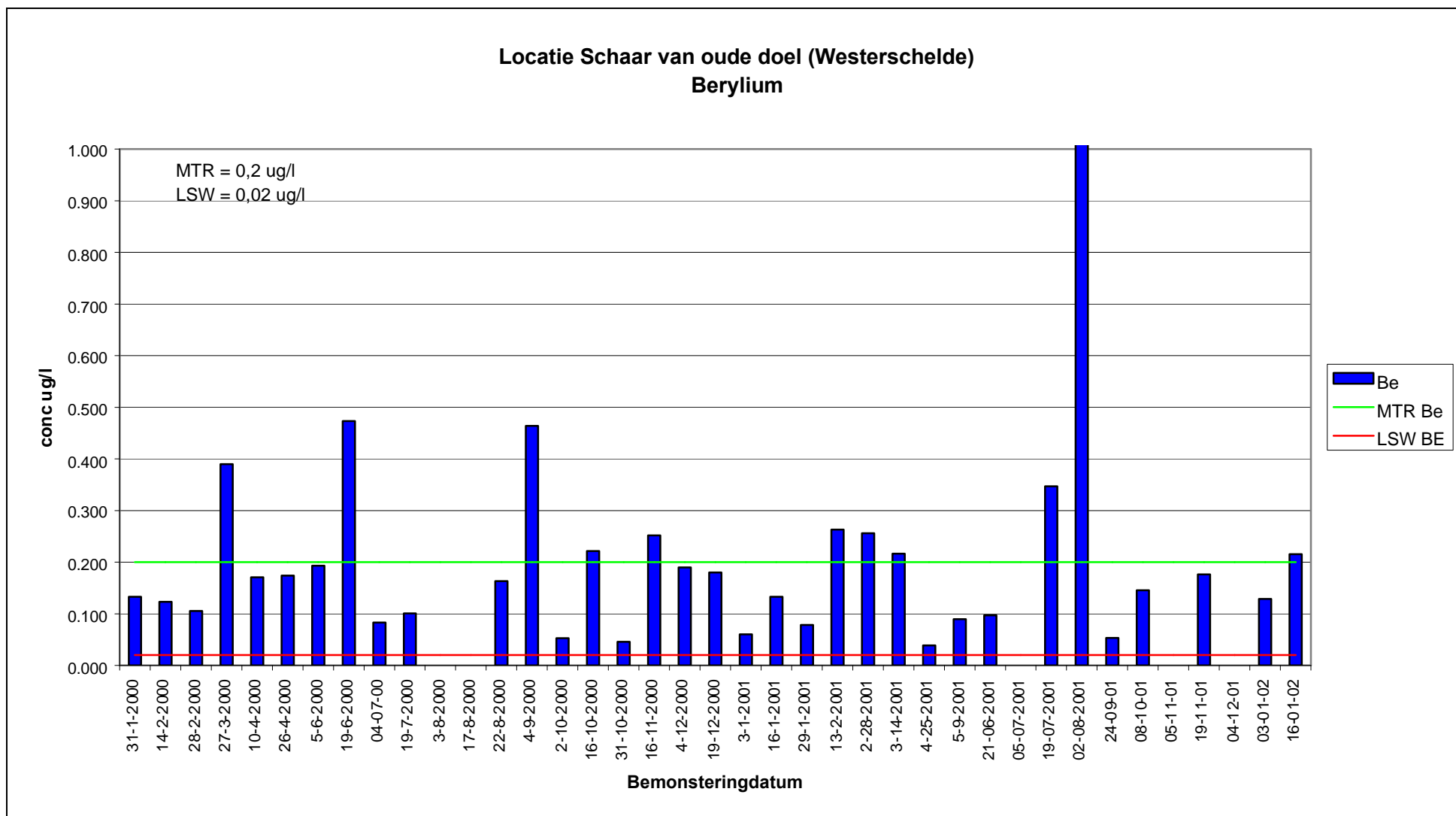


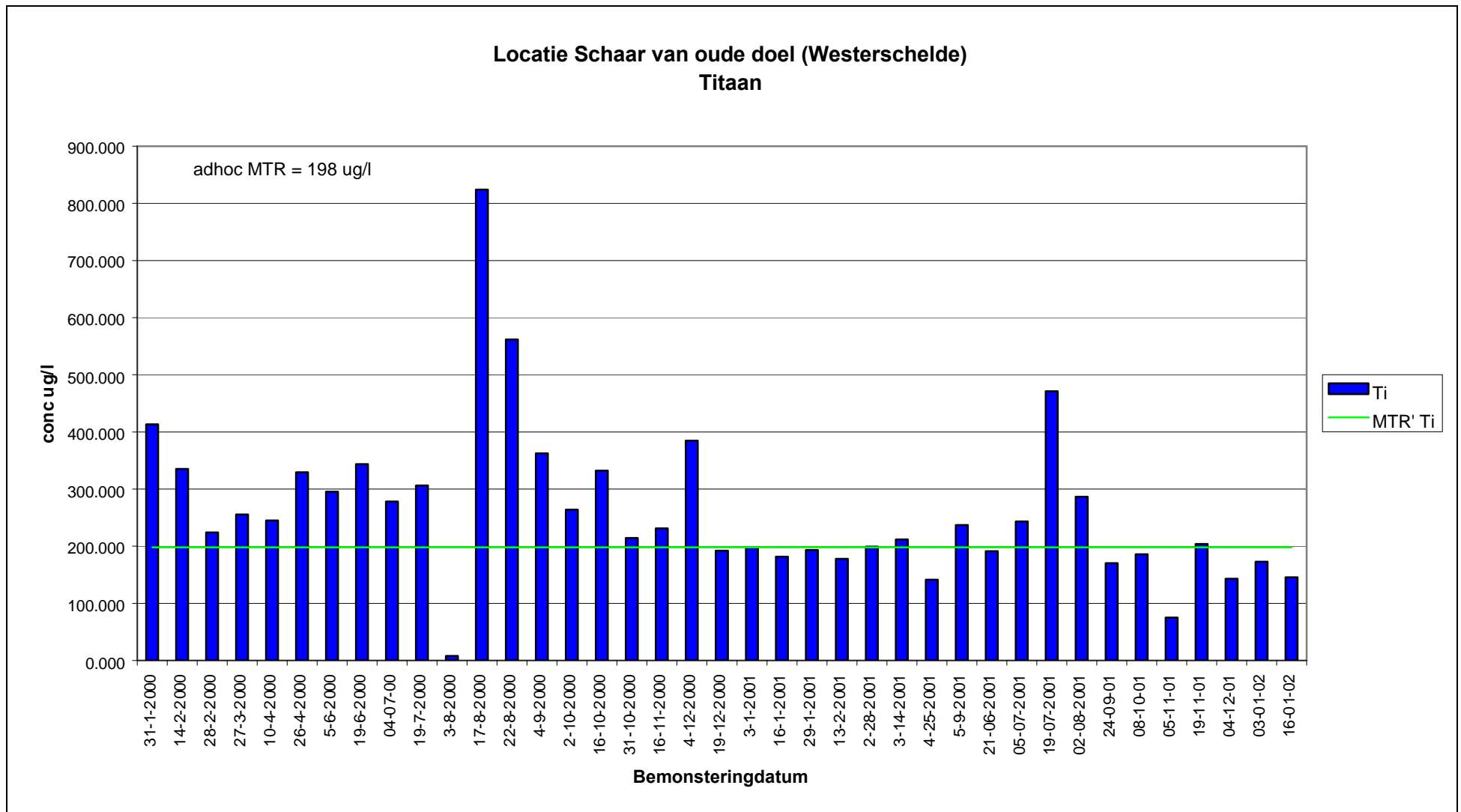


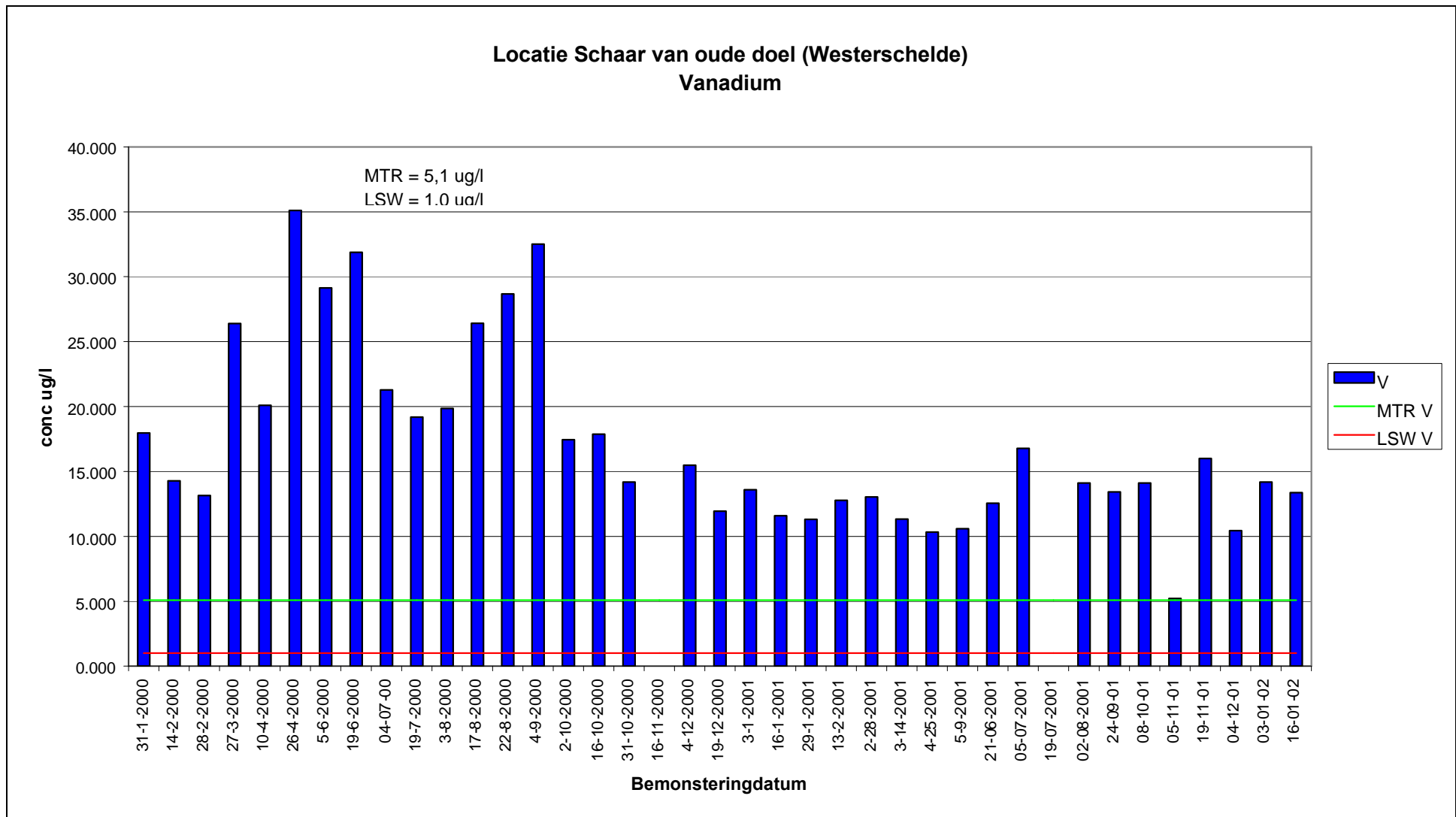


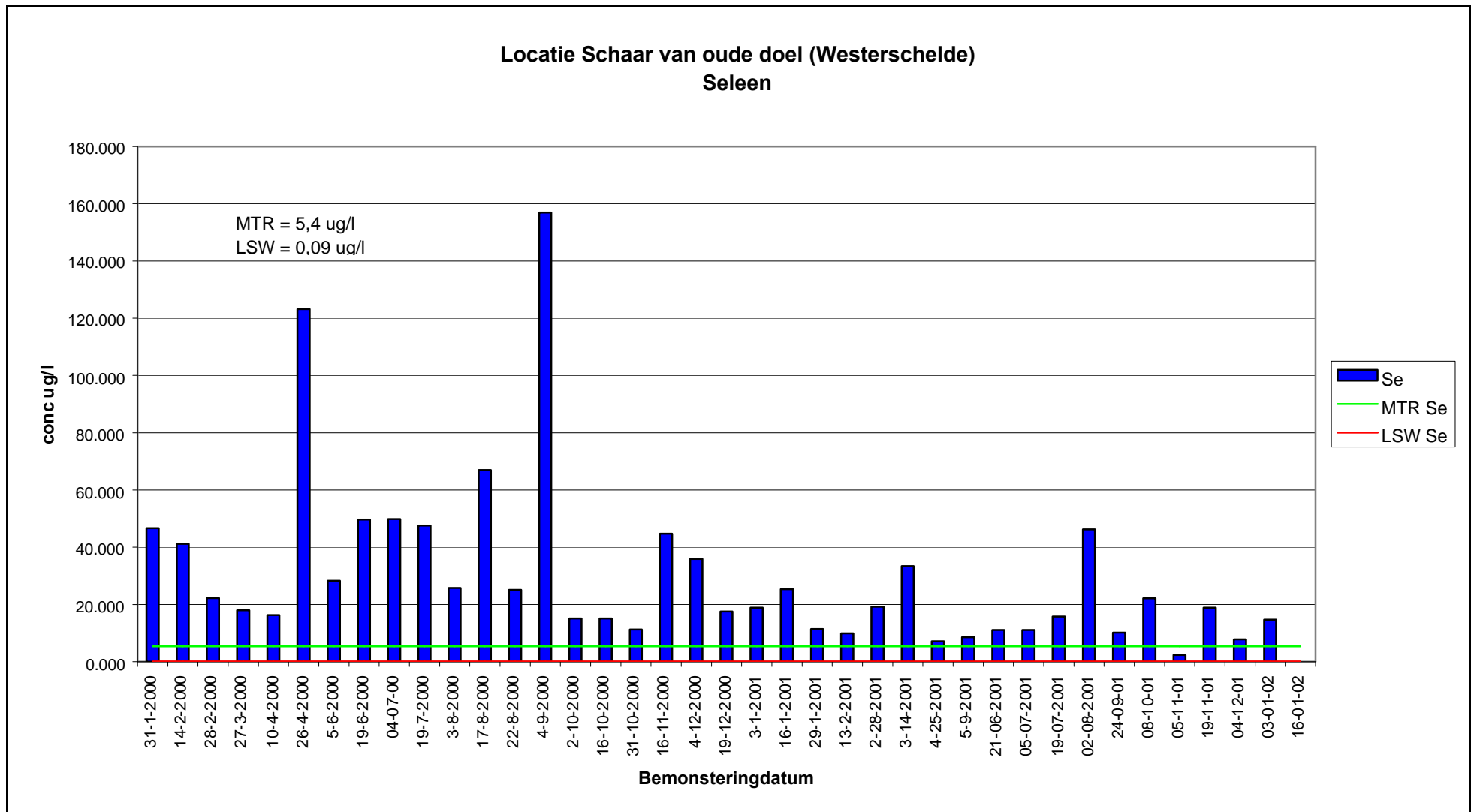


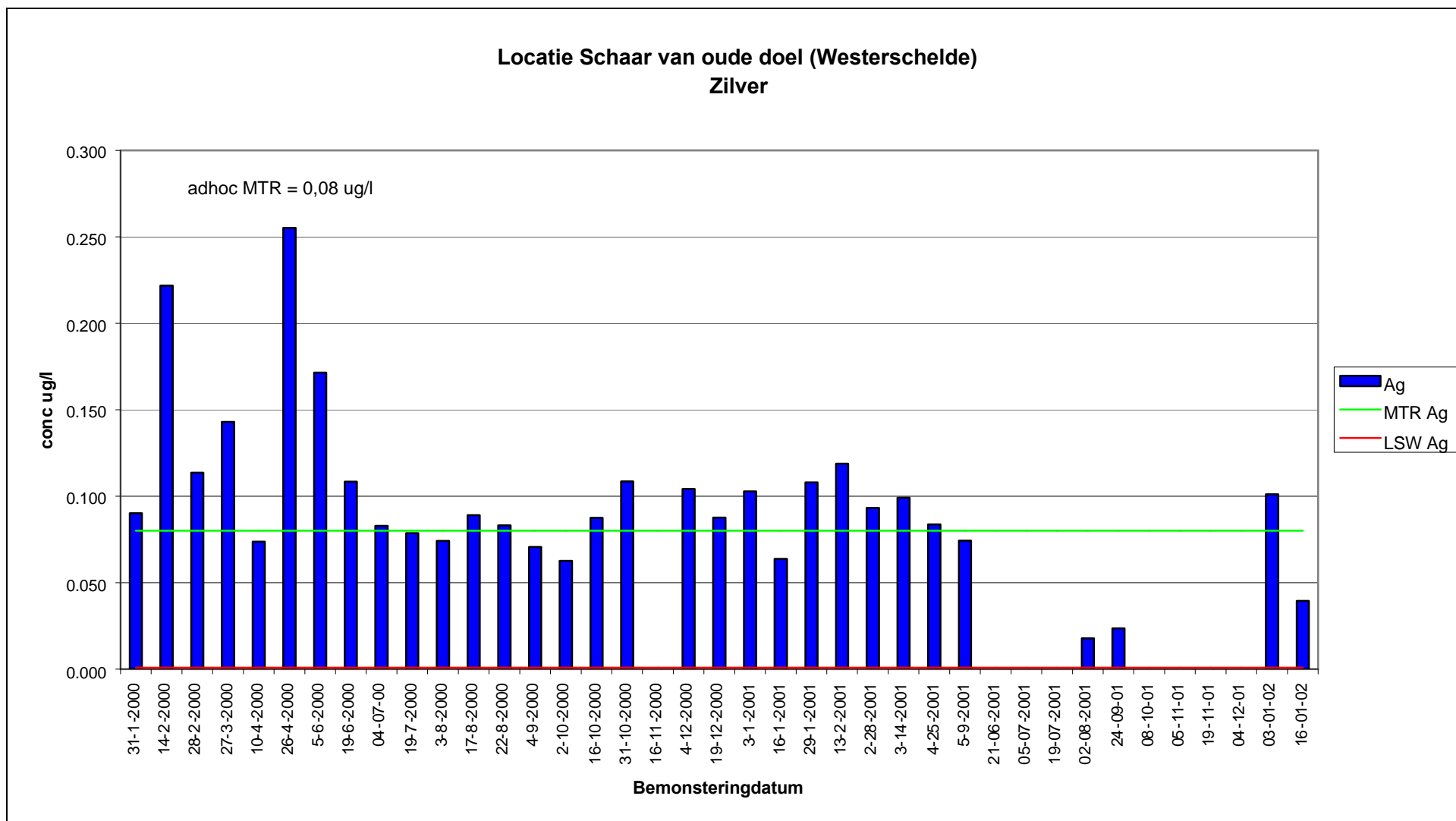


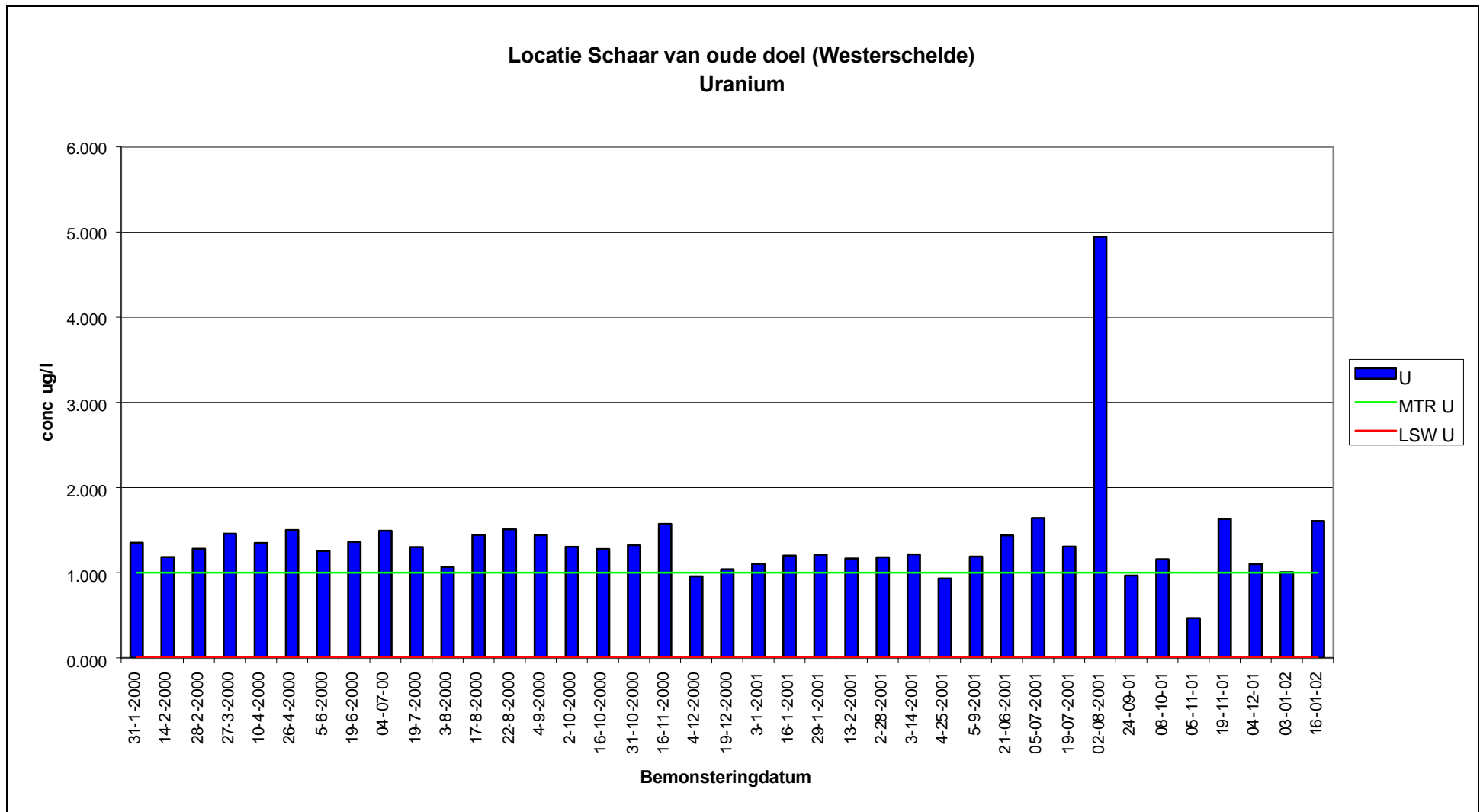


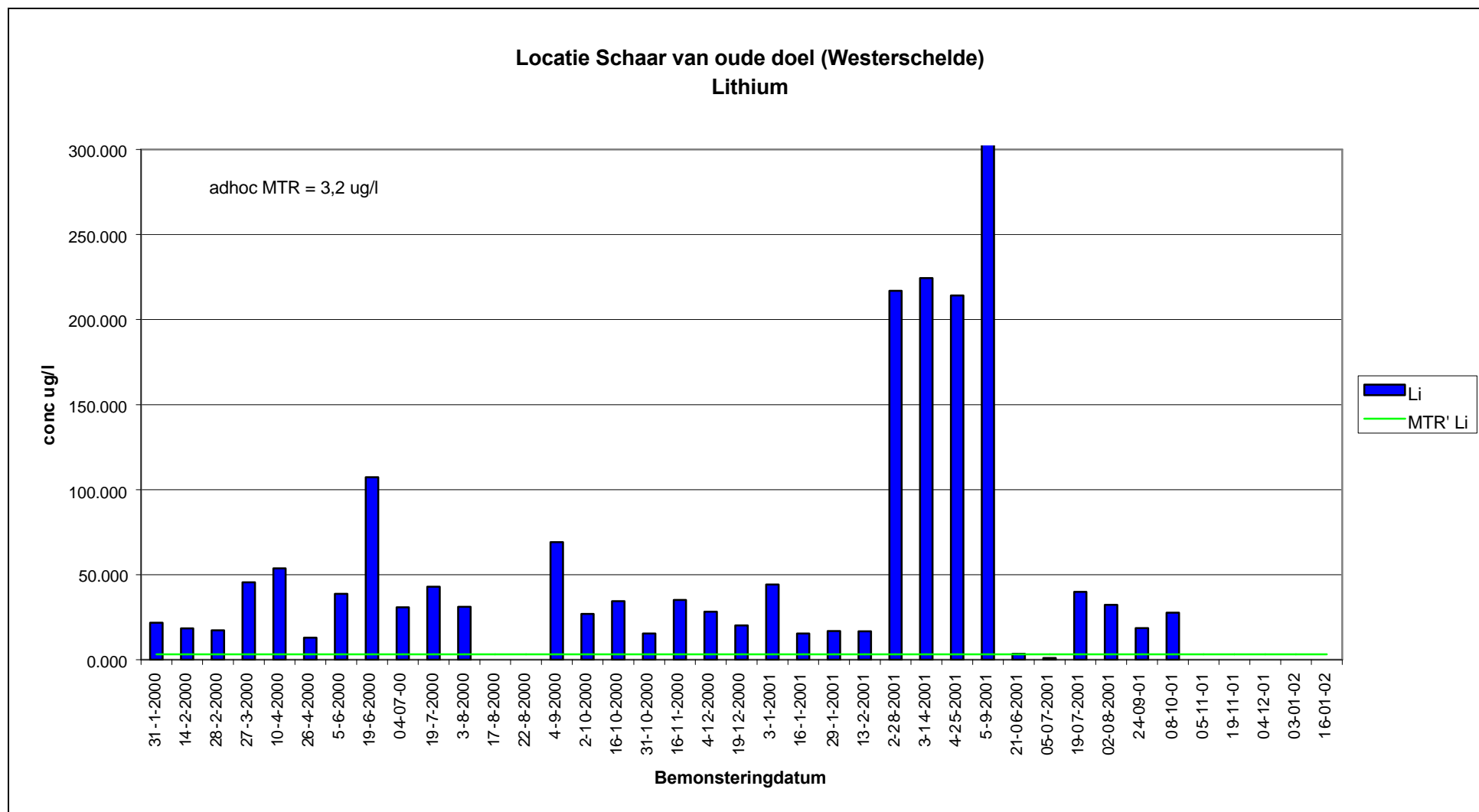


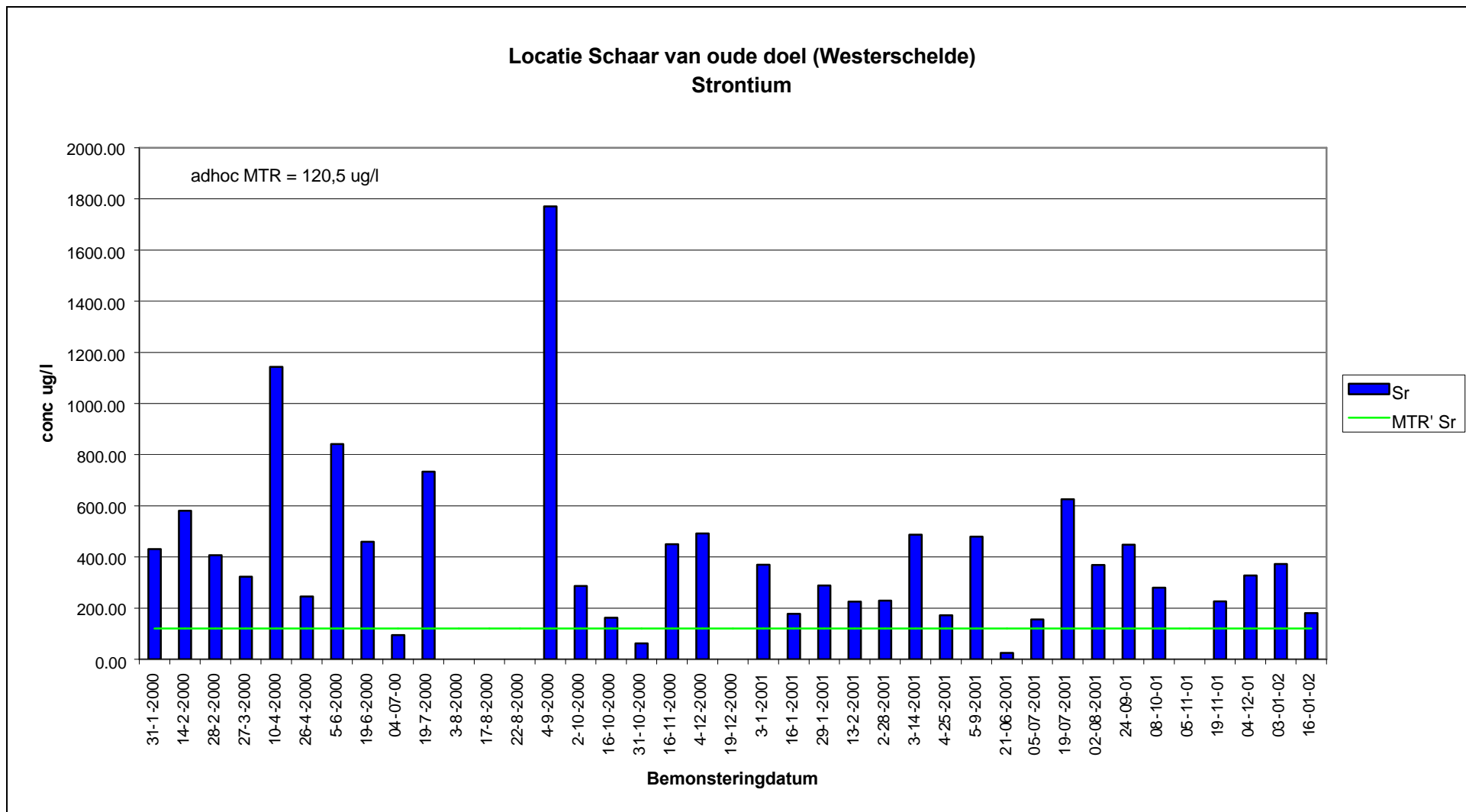












Bijlage 27**Emissielijnen**

Element emissielijn	Element emissielijn	Element emissielijn
Ag 328.068	Ir 212.681*	Ru 187.495
Ag 338.289	Ir 224.268	Ru 245.657
Au 197.742	La 379.477	Sm 359.259
Au 201.202	La 408.671	Sm 388.528
Ba 455.403	Li 610.365	Sr 407.771
Ba 493.408	Li 670.783	Sr 421.552
Be 313.042	Lu 307.760	Ta 263.558
Be 313.107	Lu 547.668	Ta 268.517
Bi 223.061	Nb 316.340	Tb 350.914
Ce 407.347	Nb 322.547	Tb 387.417
Ce 446.021	Nd 406.108	Te 214.282
Dy 352.398	Nd 430.357	Te 238.579
Dy 353.171*	Os 207.070	Th 339.203
Er 349.910	Os 228.228	Th 401.913
Er 369.265	Pd 340.458	Ti 307.523
Eu 397.197	Pd 351.694	Ti 334.941
Eu 420.504	Pr 410.072	Tl 190.794
Ga 294.363	Pr 422.293	Tl 351.923
Gd 301.013	Pt 214.424	Tm 336.261
Gd 342.246	Pt 306.471	Tm 342.508
Ge 209.426	Rb 780.026	U 409.013
Hf 282.023	Re 197.248*	W 207.912
Hf 301.290	Re 221.427	W 222.590
Ho 345.600	Rh 343.488*	Yb 328.937
Ho 379.675	Rh 369.236	Yb 369.419

Geselecteerde emissielijnen

Bijlage 28

Prestatiekenmerken

	Ag 328.068	Ag 338.289	Au 197.742	Au 201.202	Ba 455.403	Ba 493.408	Be 313.042	Be 313.107	Bi 223.061	Ce 407.347
Standaarddeviatie	0.0000	0.0020	0.0021	0.0057	0.0329	0.0330	0.0002	0.0002	0.0021	0.0131
Detectiegrens ug/l	0.0001	0.0061	0.0064	0.0171	0.0986	0.0990	0.0007	0.0007	0.0062	0.0393
Bepalingsgrens ug/l	0.0005	0.0203	0.0213	0.0569	0.3285	0.3301	0.0024	0.0022	0.0205	0.1308
Rapportagegrens 1 ug/l	0.0005	0.0100	0.0100	0.0500	0.5000	0.5000	0.0010	0.0010	0.0100	0.1000
Rapportagegrens 2 ug/l	0.05	0.05	0.1	0.1	nb	nb	nvt	nvt	0.2	nb
Recovery	102%	101%	98%	98%	138%	140%	105%	105%	101%	109%
RSDr	0.45	68.59	0.55	1.48	3.59	3.61	5.14	4.71	3.02	4.79
	Ce 446.021	Dy 352.398	Dy 353.171	Er 349.910	Er 369.265	Eu 397.197	Eu 420.504	Ga 294.363	Gd 301.013	Gd 342.246
Standaarddeviatie	0.0102	0.0026	0.0006	0.0003	0.0004	0.0003	0.0002	0.0022	0.0010	0.0018
Detectiegrens ug/l	0.0307	0.0077	0.0019	0.0008	0.0013	0.0009	0.0006	0.0066	0.0029	0.0053
Bepalingsgrens ug/l	0.1023	0.0256	0.0062	0.0026	0.0044	0.0031	0.0019	0.0219	0.0096	0.0178
Rapportagegrens 1 ug/l	0.1000	0.0500	0.0100	0.0050	0.0050	0.0050	0.0010	0.0100	0.0100	0.0100
Rapportagegrens 2 ug/l	nb	0.3	0.3	nvt	nvt	nvt	nvt	0.2	0.1	0.1
Recovery	112%	109%	104%	104%	104%	105%	106%	103%	106%	106%
RSDr	4.03	6.46	4.39	4.43	8.15	7.12	4.25	4.10	4.73	4.41
	Ge 209.426	Hf 282.023	Hf 301.290	Ho 345.600	Ho 379.675	Ir 212.681	Ir 224.268	La 379.477	La 408.671	Li 610.365
Standaarddeviatie	nb	0.0001	0.0002	0.0003	0.0005	0.0004	0.0027	0.0060	0.0071	0.0012
Detectiegrens ug/l	nb	0.0004	0.0007	0.0008	0.0015	0.0013	0.0082	0.0181	0.0213	0.0036
Bepalingsgrens ug/l	nb	0.0014	0.0023	0.0027	0.0051	0.0042	0.0274	0.0602	0.0709	0.0120
Rapportagegrens 1 ug/l	nb	0.0010	0.0010	0.0050	0.0050	0.0050	0.0500	0.0500	0.0500	0.0100
Rapportagegrens 2 ug/l	nb	0.05	0.05	nvt	nvt	0.4	0.4	nvt	nvt	1.0
Recovery	nb	75%	nb	103%	104%	103%	102%	107%	107%	126%
RSDr	nb	4.87	5.25	25.49	14.99	10.43	7.76	4.26	5.06	1.78
	Li 670.783	Lu 307.760	Lu 547.668	Nb 316.340	Nb 322.547	Nd 406.108	Nd 430.357	Os 207.070	Os 228.228	Pd 340.458
Standaarddeviatie	0.0013	0.0002	0.0005	0.0005	0.0006	0.0070	0.0029	0.0075	0.0002	0.0002
Detectiegrens ug/l	0.0040	0.0005	0.0015	0.0015	0.0018	0.0210	0.0087	0.0224	0.0007	0.0007

Bepalingsgrens ug/l	0.0134	0.0018	0.0052	0.0051	0.0059	0.0699	0.0291	0.0745	0.0024	0.0023
Rapportagegrens 1 ug/l	0.0100	0.0010	0.0050	0.0050	0.0050	0.0500	0.0500	0.0500	0.0010	0.0010
Rapportagegrens 2 ug/l	1.0	nvt	nvt	nvt	Nvt	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
Recovery	143%	106%	106%	76	76	107%	103%	156%	156%	96%
RSDr	0.74	5.22	4.24	20.05	23.59	5.64	3.26	27.59	29.11	-10.41
Pd 351.694 Pr 410.072 Pr 422.293 Pt 214.424 Pt 306.471 Rb 780.026 Re 197.248 Re 221.427 Rh 343.488 Rh 369.236										
Standaarddeviatie	0.0001	0.0035	0.0016	0.0014	0.0007	0.0040	0.0003	0.0005	0.0016	0.0016
Detectiegrens ug/l	0.0002	0.0106	0.0048	0.0043	0.0021	0.0119	0.0010	0.0016	0.0047	0.0049
Bepalingsgrens ug/l	0.0007	0.0355	0.0160	0.0145	0.0070	0.0397	0.0032	0.0053	0.0155	0.0164
Rapportagegrens 1 ug/l	0.0005	0.0500	0.0100	0.0100	0.0050	0.0500	0.0050	0.0050	0.0100	0.0100
Rapportagegrens 2 ug/l	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2		nvt	nvt	nvt	nvt
Recovery	98%	107%	104%	95%	84%	199%	106%	97%	108%	110%
RSDr	4.29-	8.54	7.93	-45.38	102.23	1.53	25.83	-94.74	52.44	-15.33
Ru 187.495 Ru 245.657 Sm 359.259 Sm 388.528 Sr 407.771 Sr 421.552 Ta 263.558 Ta 268.517 Tb 350.914 Tb 387.417										
Standaarddeviatie	0.0066	0.0015	0.0011	0.0016	0.0197	0.0199	0.0013	0.0011	0.0003	0.00003
Detectiegrens ug/l	0.0198	0.0046	0.0033	0.0048	0.0590	0.0597	0.0038	0.0032	0.0010	0.0001
Bepalingsgrens ug/l	0.0660	0.0154	0.0110	0.0160	0.1968	0.1990	0.0127	0.0108	0.0033	0.0003
Rapportagegrens 1 ug/l	0.0500	0.0100	0.0100	0.0100	0.1000	0.1000	0.0100	0.0100	0.0010	0.0005
Rapportagegrens 2 ug/l	0.8	0.8	nvt	nvt	0.05	0.05	0.2	0.2	0.05	0.05
Recovery	105%	102%	105%	104%	113%	114%	102%	86%	105%	102%
RSDR	7.28	5.60	4.43	6.04	5.32	5.40	3.70	9.48	7.16	1.62
Te 214.282 Te 238.579 Th 339.203 Th 401.913 Ti 307.523 Ti 334.941 Tl 190.794 Tl 351.923 Tm 336.261 Tm 342.508										
Standaarddeviatie	0.0081	0.0076	0.0015	0.0013	0.0555	0.0869	0.0009	0.0068	0.0001	0.0004
Detectiegrens ug/l	0.0242	0.0228	0.0045	0.0038	0.1666	0.2606	0.0026	0.0205	0.0004	0.0013
Bepalingsgrens ug/l	0.0807	0.0759	0.0150	0.0126	0.5553	0.8686	0.0087	0.0685	0.0015	0.0043
Rapportagegrens 1 ug/l	0.1000	0.1000	0.0100	0.0100	0.5000	1.0000	0.0100	0.0500	0.0010	0.0050
Rapportagegrens 2 ug/l	1.0	1.0	0.4	0.4	nb	nb	0.2	0.2	0.1	0.1
Recovery	96%	78%	108%	107%	189%	183%	103%	103%	104%	105%
RSDr	16.11	49.19	5.96	3.38	2.81	4.40	16.17	74.91	4.69	4.21

	U 409.013	W 207.912	W 222.590	Yb 328.937	Yb 369.419
Standaarddeviatie	0.0029	0.0027	0.0010	0.0003	0.0003
Detectiegrens ug/l	0.0086	0.0082	0.0031	0.0008	0.0010
Bepalingsgrens ug/l	0.0287	0.0274	0.0103	0.0028	0.0033
Rapportagegrens 1 ug/l	0.0500	0.0500	0.0100	0.0050	0.0050
Rapportagegrens 2 ug/l	0.1	0.1	0.1	nvt	nvt
Recovery	104%	99%	97%	104%	104%
RSDr	82.03	4.34	1.91	4.44	6.35