

Vista CCD Simultaneous ICP-AES

Deel II; analyse van arseen en antimoon

1 april 2002

auteurs: R. Breidenbach, M.C. Kotte en M. Schnitzler

2002.088 X



Vista CCD Simultaneous ICP-AES

Deel II; analyse van arseen en antimoon

1 april 2002

Inhoudsopgave

1	INLEIDING	5
2	METHODE.....	6
2.1	ANALYSEMETHODE	6
2.1.1	Hydridegeneratie.....	6
2.1.2	Grafietoven Atomaire Absorptie Spectroscopie, met hydridegeneratie (HAAS).....	6
2.1.3	Inductief gekoppeld plasma, met hydridegeneratie (ICP-AES) ..	6
2.2	ANALYSEKARAKTERISTIEKEN.....	7
2.2.1	Detectie- en bepalingsgrenzen.....	7
2.2.2	Herhaalbaarheid.....	7
2.2.3	Binnenlaboratoriumreproduceerbaarheid (R).....	8
2.2.4	Juistheid (%J _R)	8
2.2.5	Maximaal Totale Fout (MTF).....	8
2.2.6	Trendbreukanalyse	8
2.2.7	Robuustheid	9
3	RESULTATEN	10
3.1	DETECTIE- EN BEPALINGSGRENZEN	10
3.1.1	Afvalwater.....	10
3.1.2	Sediment en zwevende stof.....	10
3.2	HERHAALBAARHEID	11
3.2.1	Afvalwater.....	11
3.2.2	Sediment en zwevende stof.....	11
3.3	BINNENLABORATORIUMREPRODUCEERBAARHEID, JUISTHEID EN MAXIMAAL TOTALE FOUT	12
3.4	TRENDBREUKANALYSE	13
3.5	ROBUUSTHEID	13
4	CONCLUSIE.....	14
5	LITERATUUR	15
6	BIJLAGEN.....	16
	A: Detectie- en bepalingsgrenzen	
	B: Herhaalbaarheid	
	C: R, %J _R en MTF	
	D: Trendbreukanalyse	
	E: Ruwe data Trendbreuk	
	F: Robuustheid	

Samenvatting

Vanaf januari 2000 wordt op de afdeling IMLA van het RIZA een simultane ICP met axiaal plasma gebruikt om metalen in sediment en zwevende stof te analyseren.

In het reeds eerder verschenen rapport (werkdokument 2000.074X¹) is de analyse van dertien metalen beschreven. In huidig rapport wordt de analyse van arseen en antimoon in sediment en zwevende stof met hydridegeneratie, alsmede arseen en antimoon in afvalwater met hydridegeneratie beschreven.

Doel van deze studie was de reeds bestaande methode (HAAS) te vervangen. De validatie heeft plaatsgevonden volgens SA 8141².

De bepaalde analysekarakteristieken komen overeen met de karakteristieken die gelden voor de reeds bestaande methode. Ook de trendbreukanalyse vertoont geen significante verschillen tussen beide methoden. Tevens geven de analyseresultaten voor de robuustheid aan dat er geen noemenswaardige storingen zijn.

Uit de studie kan geconcludeerd worden dat de huidige methode kan worden vervangen door de methode waarbij gebruik wordt gemaakt van hydridegeneratie ICP-AES.

1 Inleiding

.....
Het gaat hierbij om de analyse van arseen in AW en SED/ZS, antimoon in AW/OW en SED/ZS en seleen in OW/AW met behulp van de grafietoven AAS, met hydridegeneratie.

De apparatuur waarmee arseen, antimoon en seleen, aanwezig in verscheidene matrices, wordt geanalyseerd is verouderd. De analysetijd van de huidige methode is tevens te lang.

Om tot een oplossing te komen is voorgesteld seleen te gaan meten middels koude damp fluorescentie, met hydridegeneratie. Antimoon in oppervlaktewater zal worden gemeten met de ICP-MS, zoals arseen ook reeds wordt gemeten. Arseen en antimoon in sediment en zwevende stof, en afvalwater zullen worden geanalyseerd met de optische ICP, gebruikmakend van hydridegeneratie.

In deze studie zal laatstgenoemde analysemethode worden gevalideerd.

Aan de hand van de resultaten zullen de volgende onderzoeksvragen worden beantwoord:

1. Wat zijn de meest geschikte golflengten waarop arseen en antimoon, na hydridegeneratie, kunnen worden gemeten m.b.v. de optische ICP?
2. Is de beschreven methode vergelijkbaar met de huidige methode? M.a.w. wat zijn de prestatiekenmerken van de nieuwe methode en hoe verhouden deze zich tot de eerder bepaalde prestatiekenmerken?

2 Methode

2.1 Analysemethode

.....
W 8140 4.001: Voorbehandeling metalen
W 8140 4.406: Analyse As en Sb met HAAS

De in deze studie beschreven methode is in essentie hetzelfde als de huidige methode, met die uitzondering dat alleen de analysetechniek verschilt. De voorbehandeling van de verschillende monsters is niet anders dan de in werkvoorschrift W 8140 4.001³ en W 8140 4.406⁴ beschreven methode.

2.1.1 Hydridegeneratie

.....
De methode die gebruikt maakt van de grafietoven (HAAS) zal worden vervangen door de methode die gebruik maakt van de optische ICP (ICP-AES).

Door toevoeging van natriumboorhydride aan het analysemonster ontstaat het vluchtige arseen- en/of antimoonhydride. Met behulp van een argonstroom worden deze hydriden naar hetzij de grafietoven atomaire absorptie spectrofotometer, hetzij naar de verstuurder van de optische ICP worden gebracht.

Omdat organisch gebonden arseen en antimoon nauwelijks reageren met natriumboorhydride (NaBH_4) worden de elementen eerst ontsloten met koningswater. Voorafgaand aan de reactie met NaBH_4 wordt het monster behandeld met kaliumjodide, opdat alle arseen en antimoon in de driewaardige vorm aanwezig is.

2.1.2 Grafietoven Atomaire Absorptie Spectroscopie, met hydridegeneratie (HAAS)

Bij HAAS wordt het monster, in de vorm van arseen- of antimoonhydride, met behulp van een argon gasstroom, naar een verhitte kwartscuvet geleid. De temperatuur in de kwartscuvet is ongeveer 1175 K⁵. Het monster wordt in de kwartscuvet geatomiseerd. Het atomaire arseen zal licht met een golflengte van 193.7 nm absorberen. Het atomaire antimoon zal licht met een golflengte van 217.6 nm absorberen. De mate van absorptie is evenredig met de hoeveelheid arseen, danwel antimoon.

2.1.3 Inductief gekoppeld plasma, met hydridegeneratie (ICP-AES)

Bij de ICP-AES wordt het monster, in de vorm van arseen- of antimoonhydride, met behulp van een argon gasstroom, naar een zgn. verstuurkamer gebracht. Het monster wordt vervolgens in een argonplasma geleid. De temperatuur van het plasma is ongeveer 6000 K⁶. Het monster wordt in het plasma geatomiseerd of geïoniseerd. Het arseen en het antimoon zullen licht emitteren van verscheidene golflengten. De mate van emissie is evenredig met de hoeveelheid arseen, danwel antimoon. Om eventuele matrixstoringen te ondervangen worden de elementen op minimaal twee golflengten te worden gemeten. Eén golflengte wordt gebruikt als kwantificeringslijn, d.w.z. dat het resultaat na meting op deze golflengte zal worden gerapporteerd. De andere lijn wordt gebruikt om de kwantificeringslijn te controleren. Het criterium is hiervoor dat de resultaten op beide lijnen binnen 10% dienen te liggen.

De analyse van metalen met behulp van ICP-AES staat beschreven in NEN 6426⁷. Deze Nederlandse norm raadt aan om arseen op 193.696 nm en 197.197 nm te meten en antimoon op 206.833 nm en 217.581 nm.

2.2 Analysekaracteristieken

De analysekaracteristieken (AK's) zijn bepaald volgens W 8140.001⁸. Er is gewerkt met de matrices sediment/zwevende stof en afvalwater. De verschillende monsters hebben de gehele analyseprocedure doorlopen. Deze procedure staat beschreven in werkvoorschrift W 8140 4.001³ en W 8140 4.406⁴.

2.2.1 Detectie- en bepalingsgrenzen

De grenzen worden bepaald door minimaal zeven monsters in serie te meten en de absolute standaardafwijking te bepalen. Het gehalte in deze monsters mag niet minder dan 1/3 maal de verwachte detectiegrens en niet meer dan 2 maal de verwachte bepalingsgrens. De detectiegrens wordt bepaald via vergelijking 2.1. De bepalingsgrens wordt bepaald via vergelijking 2.2.

$$C_{dg} = 3 \times s \quad [2.1],$$

waarin

C_{dg} = de detectiegrens,
 s = de absolute standaarddeviatie (n=minimaal 7).

$$C_{bg} = 10 \times s \quad [2.2],$$

waarin

C_{bg} = de bepalingsgrens,
 s = de absolute standaarddeviatie (n=minimaal 7).

2.2.2 Herhaalbaarheid

De herhaalbaarheid wordt vastgesteld in een praktijkmonster of een gecertificeerd monster met een minimale concentratie van 20 maal de detectiegrens. Het monster dient zeven maal achterelkaar gemeten te worden. Uit de absolute standaardafwijking volgt de herhaalbaarheid (r) (vergelijking 2.3) en de relatieve standaarddeviatie van de herhaalbaarheid (RSD_r) (vergelijking 2.4).

$$r = 2 \times \sqrt{2} \times s_r \quad [2.3],$$

waarin

r = de herhaalbaarheid,
 s_r = absolute standaarddeviatie van de herhaalbaarheid.

$$RSD_r = 100 \times \frac{s_r}{\bar{x}_r} \quad [2.4],$$

waarin

RSD_r = relatieve standaarddeviatie van de herhaalbaarheid,
 \bar{x}_r = gemiddelde gehalte.

Wanneer de RSD_r onder, of gelijk is aan 10% wordt de herhaalbaarheid als goed beschouwd.

2.2.3 Binnenlaboratoriumreproduceerbaarheid (R)

.....
R wordt in zekere zin op dezelfde manier bepaald als r, met dit verschil dat nu niet op één dag wordt gemeten, maar op verschillende dagen.

De binnenlaboratoriumreproduceerbaarheid (R) is de maat voor de spreiding tussen meetwaarden verkregen met dezelfde methode op identiek materiaal onder verschillende omstandigheden binnen hetzelfde laboratorium.

R wordt bepaald volgens vergelijking 2.5, de relatieve standaardafwijking van de R wordt bepaald door vergelijking 2.6.

$$R = 2 \times \sqrt{2} \times s_R \quad [2.5],$$

waarin
 s_R = absolute standaarddeviatie van de reproduceerbaarheid.

$$RSD_R = 100 \times s_R / \bar{x}_R \quad [2.6],$$

waarin
 RSD_R = relatieve standaarddeviatie van de reproduceerbaarheid,
 \bar{x}_R = gemiddelde gehalte.

2.2.4 Juistheid (%J_R)

De juistheid is de mate van overeenstemming tussen de meetverwachting en de ware waarde. Voor de bepaling van de juistheid wordt voor zover mogelijk een gecertificeerd monster gebruikt. Dit monster wordt een aantal (minimaal zeven) keer achterelkaar gemeten. De juistheid wordt volgens vergelijking 2.7 berekend.

$$\%J_R = 100 \times \bar{x} / [CRM] \quad [2.7],$$

waarin
 $\%J_R$ = de juistheid,
 \bar{x} = het gemiddelde van de meting,
[CRM] = het gehalte van het gecertificeerd materiaal.

2.2.5 Maximaal Totale Fout (MTF)

De maximaal totale fout (MTF) is de mate waarin de met een bepaalde meetmethode verkregen meetwaarde afwijkt van de ware waarde. De MTF wordt uitgedrukt op basis van de juistheid, zie vergelijking 2.8

$$MTF = |100 - \%J_R + 2 \times RSD_R| \quad [2.8]$$

De MTF mag nooit boven de 50% uitstijgen. Methoden met een MTF onder 25% worden als uitstekend beschouwd. Methoden met een MTF tussen 25% en 50% zijn acceptabel.

2.2.6 Trendbreukanalyse

Gedurende een bepaalde periode zijn praktijkmonsters parallel gemeten met de grafietoven AAS. Voor de vergelijking van de resultaten na analyse met de optische ICP en de GFAAS is gebruikt gemaakt van "Statistiek voor de praktijk"⁹.

.....
De kritieke T-waarde is afhankelijk van het aantal metingen. De waarde is een constante en volgt uit de literatuur.

Gesteld wordt dat er geen verschil is tussen de resultaten na analyse op de optische ICP en de analyse op de GFAAS (nulhypothese H_0), na analyse van minimaal zeven verschillende praktijkmonsters. Om uitsluitel te krijgen over de juistheid van de nulhypothese wordt per element (en golflengte) een zgn. T-waarde bepaald. Wanneer deze T-waarde lager is dan de kritieke T-waarde betekent dit dat geen trendbreuk heeft plaatsgevonden.

2.2.7 Robuustheid

De robuustheid is vastgesteld in een praktijkmonster met een concentratieniveau op ongeveer de helft van het lineaire gebied. De robuustheid is gemeten om de ongevoeligheid van de methode voor variaties in de omstandigheden en, de methodevariabelen bij de uitvoering te achterhalen. De grootte van de verandering is vooral van belang. Hoe groter de verandering mag zijn, zonder dat het eindresultaat wordt beïnvloed, hoe robuuster de methode. Voor deze methode zijn vooral de storende invloeden van andere hydridevormende elementen van belang. Als deze in grote hoeveelheden aanwezig zijn in het analysemonster kunnen ze de hydridevorming van As en Sb belemmeren doordat dan niet meer voldoende boorhydride aanwezig is.

Met behulp van in de NEN staande concentraties worden de volgende storende elementen toegevoegd met bijbehorende hoeveelheden;

De bepaling voor arseen kan worden gestoord, wanneer in het monster de volgende concentraties aanwezig zijn:

Sb vanaf 20 µg/l
Sn vanaf 200 µg/l
Fe vanaf 200 mg/l

De bepaling voor antimoon kan worden gestoord, wanneer in het monster de volgende elementen boven de gegeven concentraties aanwezig zijn:

As vanaf 150 µg/l
Sn vanaf 200 mg/l

3 Resultaten

3.1 Detectie- en bepalingsgrenzen

De ruwe data van de bepaling van de detectie- en bepalingsgrenzen zijn weergegeven in bijlage A.

3.1.1 Afvalwater

In tabel 2.1 zijn de resultaten van de bepaling van de detectie- en bepalingsgrenzen in afvalwater weergegeven.

Tabel 2.1: Bepaling van de detectie- en bepalingsgrenzen in effluent.

Element	Golflengte (nm)	C _{dgr} Vista (µg/l)	C _{dgr} HAAS (µg/l)	C _{bgr} Vista (µg/l)	C _{bgr} HAAS (µg/l)
As	188.980	niet bepaald*	1.00	niet bepaald*	3.20
As	197.198	0.24	1.00	0.82	3.20
As	200.334	niet bepaald*	1.00	niet bepaald*	3.20
As	228.812	0.32	1.00	1.06	3.20
As	234.984	0.23	1.00	0.75	3.20
Sb	206.834	0.21	0.50	0.71	1.60
Sb	217.582	0.23	0.50	0.75	1.60
Sb	231.146	niet bepaald*	0.50	niet bepaald*	1.60

*Voor deze lijnen dat geen betrouwbare calibratielijns kon worden verkregen. Deze lijnen zullen in de toekomst niet worden gebruikt bij de analyse van arseen en antimoon.

3.1.2 Sediment en zwevende stof

In tabel 2.2 zijn de resultaten van de bepaling van de detectie- en bepalingsgrenzen in sediment en zwevende stof weergegeven.

Tabel 2.2: Bepaling van de detectie- en bepalingsgrenzen in sediment en zwevende stof.

Element	Golflengte (nm)	C _{dgr} Vista (mg/kg)	C _{dgr} HAAS (mg/kg)	C _{bgr} Vista (mg/kg)	C _{bgr} HAAS (mg/kg)
As	188.980	niet bepaald*	0.20	niet bepaald*	0.50
As	197.198	0.04	0.20	0.13	0.50
As	200.334	niet bepaald*	0.20	niet bepaald*	0.50
As	228.812	0.05	0.20	0.16	0.50
As	234.984	0.04	0.20	0.14	0.50
Sb	206.834	0.07	0.05	0.24	0.16
Sb	217.582	0.07	0.05	0.24	0.16
Sb	231.146	niet bepaald*	0.05	niet bepaald*	0.16

*Voor deze lijnen dat geen betrouwbare calibratielijns kon worden verkregen. Deze lijnen zullen in de toekomst niet worden gebruikt bij de analyse van arseen en antimoon.

3.2 Herhaalbaarheid

In bijlage B zijn de ruwe data van de bepaling van de herhaalbaarheid weergegeven.

3.2.1 Afvalwater

In tabel 2.3 zijn de resultaten weergegeven van de bepaling van de herhaalbaarheid van de meting van arseen en antimoon in effluent. Beide elementen zijn op verschillende golflengtes gemeten.

Tabel 2.3: Bepaling van de herhaalbaarheid in effluent.

Element	Golflengte (nm)	RSD _r (%)
As	197.198	5.2
As	228.812	4.7
As	234.984	4.7
Sb	206.834	5.3
Sb	217.582	5.2

3.2.2 Sediment en zwevende stof

In tabel 2.4 zijn de resultaten weergegeven van de bepaling van de herhaalbaarheid in sediment en zwevende stof.

Tabel 2.4: Bepaling van de herhaalbaarheid in sediment en zwevende stof.

Element	Golflengte (nm)	RSD _r (%)
As	197.198	2.2
As	228.812	2.5
As	234.984	2.6
Sb	206.834	7.3
Sb	217.582	7.6

3.3 Binnenlaboratoriumreproduceerbaarheid, Juistheid en Maximaal Totale Fout

In tabel 2.5 zijn de resultaten weergegeven van de bepaling van de relatieve standaarddeviatie van de binnenlaboratoriumreproduceerbaarheid (RSD_R), juistheid ($\%J_R$) en de maximale totale fout (MTF). De genoemde grootheden zijn bepaald voor de matrix sediment en zwevende stof en voor de matrix afvalwater. De volledige ruwe data zijn weergegeven in bijlage C.

Tabel 2.5: Bepaling van RSD_R , $\%J_R$ en MTF in sediment en zwevende stof.

Element	Golflengte (nm)	RSD_R (%)	$\%J_R$	MTF
As	188.980	5	88	22
As	197.198	9	91	27
As	228.812	3	89	16
As	234.984	9	94	24
Sb	206.834	9	107	26
Sb	217.582	9	109	27

Tabel 2.6: Bepaling van RSD_R in afvalwater.

Element	Golflengte	RSD_R
As	197.198	8
As	228.812	8
As	234.984	7
Sb	206.834	7
Sb	217.582	7

3.4 Trendbreukanalyse

In tabel 2.6 zijn de resultaten weergegeven van de bepaling van de trendbreukanalyse. De analyse heeft plaatsgehad voor de matrix: afvalwater, Aangenomen wordt dat wanneer in deze matrix geen trendbreuk wordt geconstateerd, dit tevens voor de matrix sediment en zwevende stof zal gelden. De ruwe data zijn weergegeven in bijlage D.

Tabel 2.7: Bepaling trendbreuk

Element	Golflengte (nm)	Aantal waarnemingen	Kritiek T-waarde	T-waarde
As	188.980	7	2.43	1.96
As	197.198	7	2.43	1.65
As	200.334	7	2.43	2.40
As	228.812	7	2.43	0.23
As	234.984	7	2.43	4.90
Sb	206.834	6	2.54	1.29
Sb	217.582	6	2.54	1.76
Sb	231.146	7	2.43	niet bepaald

*Voor deze lijnen dat geen betrouwbare calibratielijnen kon worden verkregen. Deze lijnen zullen in de toekomst niet worden gebruikt bij de analyse van arseen en antimoon.

3.5 Robuustheid

In tabel 2.7 zijn de resultaten weergegeven van de bepaling van de robuustheid. Deze is vastgesteld in de matrix afvalwater, niet voor de matrix sediment en zwevende stof. De reden hiervan is dat aangenomen is dat de storing in beide matrices niet zal verschillen. De storende elementen met de in NEN vermelde concentraties zijn toegevoegd aan effluent met een concentratie (d.m.v. spike) aan As en Sb van 10 µg/L. Te zien is dat de teruggevonden concentraties wel wat hoger zijn dit komt mede door de MTF. De volledige ruwe data zijn weergegeven in bijlage E.

Tabel 2.7: Bepaling van de robuustheid in effluent met 10 µg/L As.

Toegevoegd element	Teruggevonden waarde t.o.v. werkelijke waarde
+Fe	104 %
+Sn	126 %
+Fe/Sn	112 %

Tabel 2.8: Bepaling van de robuustheid in effluent met 10 µg/l Sb.

Toegevoegd element	Teruggevonden waarde t.o.v. werkelijke waarde
+Sn	117 %
+As	107 %
+As/Sn	103 %

4 Conclusie

Uit de studie volgt dat de huidige methode waarmee arseen en antimoon worden geanalyseerd kan worden vervangen door de methode waarbij gebruik wordt gemaakt van een optische ICP. De opwerking van de monsters zal niet worden veranderd.

De golflengten die het meest geschikt zijn om arseen te meten zijn 197.198 nm en 228.812 nm. De golflengten 206.834 nm en 217.582 nm zijn het meest geschikt om antimoon te meten.

Genoemde golflengten zijn het meest geschikt vanwege het feit dat op deze golflengten de verschillende prestatiekenmerken het meest optimaal zijn.

In de toekomst zal op bovengenoemde golflengten worden gemeten.

5 Literatuur

1. Kotte, M.C. (2000); *Implementatierapport Vista CCD Simultaneous ICP-AES*. Werkdocumentnummer: 2000.074X.
2. Velde, S.T. van der en Schuijn, H.F. (1996); *Ontwikkeling en validatie van analysemethoden*. SA 8141.
3. Wiersma-Van Zwieten, E. (2000); *Voorbehandeling monsters IMLA-metalen*. W 8140 4.001.
4. Wiersma-Van Zwieten, E. (2000); *Bepaling van As en Sb in water en sediment; hydridegeneratie*. W 8140 4.406.
5. Skoog, D.A. en Leary, J.L. (1992); *Principles of instrumental analysis, chapter 11B-1, 16B and 15C*. 4^e editie, Saunders College Publishing, USA.
6. Skoog, D.A. en Leary, J.L. (1992); *Principles of instrumental analysis, chapter 17*. 4^e editie, Saunders College Publishing, USA.
7. NEN 6426 (1995): *Water. Bepaling van 40 elementen met atomaire-emissiespectrometrie met inductief gekoppeld plasma*. Nederlandse Norm
8. Velde, S.T. van der en Schuijn, H.F. (2000); *Het proefondervindelijk vaststellen van prestatiekenmerken*. W 8140.001.
9. Kragten, J. (1996); *Statistiek voor de chemische praktijk, Amsterdam summercourse*. Vakgroep Analytische Scheikunde, Universiteit van Amsterdam.

Bijlage A: Detectie- en bepalingsgrenzen

Bijlage B: Herhaalbaarheid

Bijlage C: R, %J_R en MTF

Bijlage D: Trendbreukanalyse

Bijlage E: Robuustheid
