

METALEN DOOR ATOOMABSORPTIESPECTROMETRIE

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/B.2 van december 1991.

Deze methode is geschikt voor het bepalen van de elementen antimoon, arseen, lood, cadmium, nikkel, seleen en thallium in waterige oplossingen.

Men maakt een onderscheid tussen de bepaling van de opgeloste metalen (gefiltreerd water) en de totale metaalconcentratie (ongefiltreerd water) waarbij een ontsluitingsmethode dient toegepast te worden. Voor de bepaling van bovenvermelde metalen in slib, bodem, olie, compost en vaste afvalstoffen worden deze voorafgaandelijk ontsloten zoals beschreven in de verschillende ontsluitingsprocedures.

Alternatief kan voor de bepaling van antimoon, arseen en seleen volgende methoden worden toegepast:

- EN ISO 11969:1996 Water quality – Determination of arsenic – Atomic absorption spectrometric method (hydride technique).
- ISO 9965:1993 Water quality – Determination of selenium – Atomic absorption spectrometric method (hydride technique).
- ISO/FDIS 20280:2005 Soil quality – Determination of arsenic, antimony and selenium in aqua regia extracts with electrothermal or hydride generation atomic absorption spectrometry.

2 PRINCIPE

In de atomaire absorptie spectrometrie (AAS) worden atomen die zich in de grondtoestand bevinden bestraald met monochromatisch licht dat ze kunnen absorberen. Men vergelijkt de intensiteit van het licht voor en na doorgang door het absorberend midden en legt daarna een kwantitatief verband tussen de gemeten absorptie en het aantal absorberende atomen of de atomaire concentratie van het element in het geatomiseerde monster. Het verhitten van de monsteroplossing dient enkel om het monster in atomaire vorm te krijgen door het breken van de chemische bindingen. Het atomiseren van het monster gebeurt electrothermisch (ET) in een grafietoven.

3 INTERFERENTIES

Bij atomisatietemperaturen boven de 2000°C bestaat het gevaar dat sommige metalen (Ba, Mo, Ni, Ti, V en Si) met het grafiet van de oven reageren en carbideverbindingen vormen. Dit kan voorkomen worden door een pyrolytische laag aan te brengen aan de binnenkant van de oven. Carbidevorming wordt gekenmerkt door brede pieken met staartvorming en verminderde gevoeligheid.

Door het gebruik van L'Vov platforms worden scherpere pieken en een verbeterde verassingsstabiliteit bekomen.

Bij het instellen van de verassingstemperatuur moet de eventuele thermische labiliteit van bepaalde elementen in acht genomen worden omdat bij hoge temperaturen vluchtige verbindingen van de metalen met anionen uit de oplossing gevormd kunnen worden.

De lucht die zich in de oven bevindt wordt samen met drogings- en verassingsafvalprodukten zoals H₂O en CO₂ door een argonstroom verdreven.

Matrixstorings treden veelvuldig op, ondermeer bij een hoog gehalte aan mineraalstoffen. Deze interferenties kunnen vermeden worden door:

- aanrijking met extractie of gebruik makend van een ionenuitwisselingshars
- standaardadditie toe te passen
- elutie van de storende matrixelementen op een ionenuitwisselingshars waardoor eveneens een aanrijking van de te bepalen elementen wordt bekomen.

Bij electrothermische atoomabsorptie spectrometrie kunnen significante interferenties optreden door moleculaire absorptie en door chemische en matrix effecten. Moleculaire absorptie treedt op wanneer componenten van de matrix vervluchtigen tijdens de atomisatie resulterend in een brede band absorptie.

Een continue bron (deuterium lamp) kan corrigeren voor achtergrond absorptieniveaus tot 0,8. Interferentie kan geminimaliseerd worden door toevoegen van een geschikte matrixmodifier aan het monster in de grafietoven. Sommige matrixmodifiers verminderen de vluchtigheid van de te bepalen elementen of verhogen de atomisatie efficiëntie door verandering van de chemische samenstelling. Dit laat hogere verassingstemperaturen toe zodat interfererende bestanddelen vervluchtigen en de gevoeligheid verhoogt.

Tabel 1: Mogelijk te gebruiken matrixmodifiers voor electrothermische atoomabsorptiespectrometrie met de golflengte, verassings- en atomisatietemperatuur en ondergrenzen van het meetbereik.

Element	golflengte nm	verassings- temperatuur °C	atomisatie- temperatuur °C	modifier	Ondergrens µg/l
As	193,7	1300	2300	Ni(NO ₃) ₂	5
Tl	276,8	400	2300	PdMgNO ₃	5
Sb	217,6	1100	2400	Ni(NO ₃) ₂	5
Cd	228,8	800	1600	NH ₄ H ₂ PO ₄ + Mg(NO ₃) ₂	0,2
Se	196,0	900	2100	Cu + Mg(NO ₃) ₂	5
Ni	232,0	1400	2650	-	5
Pb	283,3	850	1800	NH ₄ H ₂ PO ₄ + Mg(NO ₃) ₂	5

De ondergrenzen van het meetbereik zijn afhankelijk van de matrixsamenstelling en instrumentcondities.

De gevoeligheid kan verhoogd worden door een groter monstervolume of een lagere gas purge snelheid te kiezen. Hierdoor neemt echter het effect van interferenties toe.

Algemeen gesteld vermindert de gevoeligheid bij verdunning van het monster, verkleining van het monstervolume of door een minder gevoelige golflengte te selecteren.

Het gebruik van hoge zuurconcentraties en matrixmodifiers vermindert de levensduur van de grafietoven. Het gebruik van L'Vov platforms is daarom aangeraden.

4 APPARATUUR

- 4.1 atoomabsorptiespectrometer, met mogelijkheid tot achtergrondcorrectie
- 4.2 grafietoven
- 4.3 holle kathodelamp
- 4.4 membraanfilter
- 4.5 filtreersysteem
- 4.6 automatische pipetten 0 - 1000 µl
- 4.7 volpipetten
- 4.8 maatkolven 100 ml

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 5.1 salpeterzuur, HNO_3 (geconcentreerd ; $d = 1,40 \text{ g/ml}$)
- 5.2 metaalstandaardoplossingen I (1 g/l) : de oplossingen kunnen gravimetrisch bereid worden vertrekkende van de metalen of verbindingen ervan:
- Arseen: H_3AsO_4 in HNO_3 0,5 mol/l
 - Thallium: TlNO_3 in HNO_3 0,5 mol/l
 - Antimoon: SbCl_3 in HCl 5 mol/l
 - Seleen: SeO_2 in HNO_3 0,5 mol/l
- 5.3 metaal standaardoplossing II : 10 mg/l
- Lood: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in HNO_3 0,5 mol/l
 - Cadmium: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in HNO_3 0,5 mol/l
 - Nikkel: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in HNO_3 0,5 mol/l
- 5.3 metaal standaardoplossing II : 10 mg/l
- pipetteer 1 ml van de metaal standaardoplossingen I (1 g/l) in een maatkolf van 100 ml, voeg 2 ml geconcentreerd salpeterzuur toe en leng aan met ultra puur water tot de maatstreep
- 5.4 ijkoplossingen
- uit de metaalstandaardoplossingen II worden (3 tot) 5 ijkoplossingen van 100 ml bereid uitgaande van 10 mg/l standaardoplossing met respectievelijke concentraties van 25, 50, 75 en 100 $\mu\text{g/l}$. Pipetteer hiertoe 0,25; 0,5; 0,75 en 1 ml in een maatkolf van 100 ml, voeg 2 ml geconcentreerd salpeterzuur toe en leng aan tot de maatstreep.
- 5.5 metaalstandaard oplossing III (Cd) : 1 mg/l
- Pipetteer 1 ml van de metaal standaard oplossing II (1 g/l) in een maatkolf van 100 ml, voeg 2 ml geconcentreerd salpeterzuur toe en leng aan met ultra puur water tot de maatstreep
- 5.6 ijkoplossingen
- uit de metaalstandaard oplossingen III worden (3 tot) 5 ijkoplossingen van 100 ml bereid uitgaande van 1 mg/l standaardoplossing met respectievelijke concentraties van 0,5; 1; 1,5; 2,5 en 5 mg/l. Pipetteer hiertoe 50, 100, 150, 250 en 500 μl in een maatkolf van 100 ml, voeg 2 ml geconcentreerd salpeterzuur toe en leng aan tot de maatstreep.
- 5.7 argon gas, Ar
- 5.8 ultra puur water: (elektrische geleidbaarheid kleiner dan 0,1 mS m^{-1} , equivalent met een weerstand groter dan 0,01 $\text{M}\Omega \text{ m}$ bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een water zuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan 0,18 $\text{M}\Omega \text{ m}$ (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als 18 $\text{M}\Omega \text{ cm}$).

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 Voorbehandeling voor watermonsters

6.1.1 bepaling van de opgeloste metalen

De monsters worden over een 0,45 μm membraanfilter gevoerd en indien nodig aangezuurd door toevoeging van 1 ml HNO_3 aan 1000 ml.

6.1.2 bepaling van het totale gehalte aan metalen in watermonsters

Het ongefiltreerde watermonster wordt zorgvuldig gehomogeniseerd en ontsloten. Het monster wordt ontsloten door aan 100 ml watermonster 1 ml salpeterzuur en 1 ml waterstofperoxide toe te voegen. De oplossing wordt vervolgens ingedampd tot er nog een vochtig residu overblijft (volledige droging van het residu kan tot verliezen leiden).

Blijkt de ontsluiting nog niet volledig te zijn (niet alle organische stof gedestruëerd) dan wordt bij het residu een weinig water gebracht en de ontsluiting met salpeterzuur en waterstofperoxide herhaald. Het residu wordt opgenomen in 5 ml HNO_3 en een weinig water.

Deze oplossing wordt kwantitatief overgebracht in een maatkolf van 50 ml en met ultra puur water aangelengd. Bij deze voorbehandeling neemt men ook een blanco oplossing mee waarbij de monsteroplossing vervangen wordt door ultra puur water.

6.2 Voorbehandeling van vaste afvalstoffen

Voor een gedetailleerde beschrijving van de toegepaste ontsluitingsmethoden wordt verwezen naar de ontsluitingsmethoden voor vaste afvalstoffen (CMA/2/II/A.3).

De gedestrueerde monsteroplossing wordt minimaal 5 maal verdund zodat een 2 % zuuroplossing wordt bekomen.

6.3 Uitvoeren van de metingen

Voor de instelling en het opstarten van het AAS detectiesysteem wordt verwezen naar de richtlijnen van de producent.

Het atomiseringsproces bestaat uit een stapsgewijze thermische behandeling die in enkele fasen onderverdeeld kan worden. In de verdampingsfase wordt het water bij 110°C verdampt. Vervolgens wordt overgegaan naar de verassingsfase, die zowat 1000°C onder de atomiseringstemperatuur ligt. In de atomiseringsfase wordt de grafietoven sprongsgewijze tot de atomiseringstemperatuur verhit. Deze temperatuur wordt 2 tot 7 seconden aangehouden, afhankelijk van het element.

In de gloeifase tenslotte wordt de grafietoven 300°C tot 500°C boven de atomiseringstemperatuur verhit om alle resterende onzuiverheden te verbranden.

Als monstervolume wordt meestal 20 µl (ten hoogste 50 µl) in de grafietoven geïnjecteerd.

6.3.1 voor watermonsters

Er wordt een ijklijn opgesteld aan de hand van een blanco-oplossing en ijkoplossingen met een concentratie van 25, 50, 75 en 100 µg/l respectievelijk 0,5; 1; 1,5; 2,5 en 5 µg/l voor cadmium bepalingen. De zuurconcentratie van de standaardoplossingen dient in overeenstemming te zijn met deze van de monsteroplossingen (0,1 vol.%).

Indien matrixinterferenties optreden, kan de methode van standaardadditie worden toegepast op onverdunde watermonsters.

6.3.2 voor vaste afvalstoffen

Aan de monsteroplossing worden stijgende hoeveelheden standaardadditie oplossing toegevoegd van 10, 20, 30, 40 en 50 µg/l met uitzondering van de cadmiummetingen waar de concentraties respectievelijk 0,5; 1; 1,5; 2 en 5 µg/l bedragen.

7 BEREKENINGEN

De ijkcurve wordt opgesteld door uitzetten van de gemeten absorbantie in functie van de corresponderende elementconcentratie in de ijkoplossing.

Met de intensiteitswaarde van een specifieke emissielijn voor een bepaald, in het te analyseren monster aanwezig element, kan uit de ijkgrafiek de daarmee overeenstemmende concentratie worden berekend.

voor de ijklijn methode :

$$x_i = \frac{(y_i - a_i)}{b_i}$$

met

x_i = concentratie van element i , in µg/l

y_i = meetwaarde (signaaloppervlak) voor het element i

a_i = snijpunt van de rechte met de ordinaat (meetwaarde voor de nuloplossing)
 b_i = helling van de rechte (l/ μ g)

voor de standaard additie methode :

De absorptantie van de respectievelijke oplossingen wordt gegeven door :

$$A_{x,i} = k(c_x + c_i)$$

met

c_x = elementconcentratie in de monsteroplossing

c_i = elementconcentratie in de additie

waarbij de index i staat voor additie en x voor monsteroplossing.

Zet men $A_{x,i}$ uit t.o.v. c_i bekomt men een rechte die niet door de oorsprong gaat zoals bij de ijklijnmethode maar de A-as en de c_i -as snijden in de punten kc_x en $-c_x$ respectievelijk.

8 VEILIGHEID

Metaalzouten

- vele metaalzouten zijn zeer toxisch.
- handelingen uitvoeren in een trekkast.
- dragen van handschoenen en veiligheidsbril wordt ten sterkste aangeraden.

9 REFERENTIES

- Analytical methods for furnace atomic absorption spectrometry, Operators manual, Publication B332, Perkin Elmer, 1984
- Trinkwasser, Untersuchung und Beurteilung von Trink- und Schwimmbadwasser, K. E. Quentin, Reinhold Publishing corporation, Berlijn, 1988