

Antimoon, arseen en seleen met hydride-atomaire absorptie spectrometrie (Hydride-AAS)

INHOUD

1	Toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Interferenties	4
4	Opmerkingen	4
5	Apparatuur en materiaal	4
5.1	<i>Apparatuur</i>	4
5.2	<i>Glasmateriaal</i>	4
5.3	<i>Gasvoorziening</i>	5
6	Reagentia en oplossingen	5
7	Procedure	7
7.1	<i>Aqua regia ontsluiting in een open systeem</i>	7
7.2	<i>Pre-reductiestap voor seleen</i>	8
7.3	<i>Pre-reductiestap voor antimoon en arseen</i>	8
7.4	<i>Metten</i>	8
7.4.1	Blanco oplossing	8
7.4.2	Ijkoplossingen	8
7.4.3	Onafhankelijke controle oplossing	8
7.4.4	Ijken en meten	9
8	Berekening	9
9	Kwaliteitscontrole	9
10	Referenties	10

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode vervangt de procedure van juni 2014 en beschrijft een procedure voor de bepaling van arseen, antimoon en seleen inclusief de organisch gebonden vormen. De methode is toepasbaar op grondwater, destructievloeistoffen en eluaten in een concentratiegebied van 1 tot 10 µg/l. Hogere concentraties kunnen gemeten worden door een gepaste verdunning van het watermonster.

Volgende stappen in het analyseproces dienen steeds te worden uitgevoerd:

- Destructie volgens CMA/2/I/A.6.1
- Pre-reductiestap
 - Voor Se bepaling: pre-reductie met geconcentreerd HCl
 - Voor As, Sb bepaling: pre-reductie met een oplossing van KI/ascorbinezuur
- Hydridegeneratie gevolgd door de analytische bepaling

Voor deze procedure kan gerefereerd worden naar volgende normmethoden:

- ISO 17378-2:2014 Water quality - Determination of arsenic and antimony - Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS)
- ISO/TS 17379-2:2013 Water quality - Determination of selenium - Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS)

In onderstaande procedure is de bepaling van As, Sb en Se geïntegreerd in 1 methode. Het principe en de praktische uitvoering is vergelijkbaarheid met bovenstaande normmethoden. Echter de concentratie van de gebruikte reagentia kan mogelijk verschillend zijn.

2 PRINCIPE

De methode is gebaseerd op een atomaire absorptie meting van arseen, antimoon en seleen na thermische ontbinding van arseen(III)hydride, antimoon(III)hydride en seleen(IV)hydride. Onder de beschreven omstandigheden worden alleen As(III), Sb(III) en Se(IV) kwantitatief omgezet naar hun hydridevorm. Om fouten bij de bepaling te vermijden dienen andere oxidatietrappen van de betreffende elementen omgezet te worden naar de hoger vermelde oxidatietrappen.

As(III), Sb(III) en Se(IV) worden gereduceerd naar de gasvormige hydridevorm (AsH_3 , SbH_3 , SeH_2) met tetrahydroboraat in een zoutzuur medium.

De absorbanties van arseen worden gemeten bij 193,7 nm, antimoon bij 217,6 nm en seleen bij 196,0 nm

Opmerking: Als gelijkwaardige bepalingstechniek (na pre-reductie en hydridegeneratie) mag de ICP-AES techniek worden toegepast (zie CMA/2/I/B.1) of atomaire fluorescentie spectrometrie (AFS zie ISO 17378-1:2014 en ISO/TS 17379-1:2013).

3 INTERFERENTIES

- De hydride generatie techniek is onderhevig aan interferenties door transitie- en gemakkelijk reduceerbare metalen. Metalen welke gemakkelijk reduceerbaar zijn door NaHB_4 zijn oa. Cr, Fe, Cu, Ni en Pb. Mogelijke interferenties kunnen gedetecteerd te worden door een gekende hoeveelheid analiet te adderen aan het analysemonster en de terugvindingsgraad te bepalen. Om matrix effecten te ondervangen kan de standaardadditie methode worden toegepast.
- De meeste organische componenten interfereren met de bepaling van de verschillende analieten. Deze organische componenten zullen bijgevolg verwijderd moeten worden door middel van een gepaste ontsluitingsmethode, alvorens de meting kan gebeuren.

4 OPMERKINGEN

- Voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt verwezen in CMA/1/B.
- De monsters worden in een polyethyleen of borosilicaatglas containers verzameld die vooraf werden gespoeld met salpeterzuur (10% v/v) en vervolgens gespoeld met ultra puur water.
- Speciale voorzorgen dienen genomen te worden bij het verwijderen van de natriumboorhydride oplossing. Ter voorkoming van mogelijke explosies dienen de restanten met een overmaat aan zwavelzuur te worden afgebroken alvorens op gepaste wijze te verwijderen.
- Ernstige contaminatieproblemen kunnen optreden zowel bij de bemonstering als bij de bewaring van de monsters. Deze kunnen veroorzaakt zijn door onvoldoende reiniging van de gebruikte recipiënten, verlies van metalen door adsorptie en/of precipitatie in de bemonsteringsrecipiënten te wijten aan onvoldoende aanzuren van de monster-oplossingen.
- Gebruik enkel recipiënten en een filtersysteem die met zuur en ultra puur water gespoeld zijn.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

5.1 APPARATUUR

Een atomaire absorptie spectrometer uitgerust met een hydride generatie systeem en een verwarmde silica buis of een grafietoven verwarmingselement (bij voorkeur uitgerust met een achtergrond correctie systeem) is aanbevolen. Automatische flow systemen, (flow injectie analyse (FIA) of continue flow analyse (CFA)) voor hydride generatie zijn geschikt en meest gebruikt, niettegenstaande kunnen batch systemen ook ingezet worden.

Gebruik een geschikte stralingsbron welke emitteert bij een golflengte van 193.7 nm voor As, een golflengte van 217.6 nm voor antimoon en een golflente van 196.0 nm voor seleen.

5.2 GLASMATERIAAL

Alle glasmateriaal dient onmiddellijk voor gebruik gespoeld te worden met warm, verdund salpeterzuur (10% v/v) en vervolgens met ultra puur water.

- 5.2.1 Ontsluitingsrecipiënten, deze moeten temperatuurrezistent zijn en geschikt zijn om het monster-zuurmengsel te kunnen bevatten

- 5.2.2 Maatkolven van 50 of 100 ml
- 5.2.3 Refluxkoelers
- 5.2.4 Absorptievaatjes, om vluchtige componenten te kunnen capteren bij een open ontsluiting, ze worden gevuld met verdund salpeterzuur of verdunde aqua regia
- 5.2.5 Kooksteentjes of ruwe glazen parels
- 5.2.6 Elektrische verwarmingstoestel

5.3 GASVOORZIENING

Argon of stikstof

6 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

De gebruikte reagentia hebben een 'pro analyse' zuiverheid.

Andere standaardconcentraties en -oplossingen mogen gebruikt worden mits deze geschikt zijn voor de toepassing.

Het analiet gehalte van het ultra puur water en de reagentia moet verwaarloosbaar zijn ten op zichte van de kleinste te bepalen concentratie.

- 6.1 Ultra puur water: (elektrische geleidbaarheid kleiner dan 0,1 mS m⁻¹, equivalent met een weerstand groter dan 0,01 MΩ 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 MΩ m (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als 18 MΩ cm).
- 6.2 Zoutzuur (HCl) d= 1,15 g/ml
- 6.3 Salpeterzuur (HNO₃) d= 1,4 g/ml
- 6.4 Natrium hydroxide (NaOH)
- 6.5 Natrium tetrahydroboraat oplossing
Los 1 g natriumhydroxide op in 20 ml ultra puur water. Voeg hieraan 3 g natrium tetrahydroboraat (NaBH₄) toe en leng aan tot 100 ml met ultra puur water. Maak deze oplossing telkens voor gebruik vers aan.

Nota : bij doorstroom systemen wordt aangeraden de instructies van de fabrikant te volgen. Doorgaans is een oplossing van 0.5% natrium tetrahydroboraat en 0.5% natriumhydroxide voldoende geschikt. Deze oplossing is minstens een week stabiel.

- 6.6 Kalium jodide – ascorbine zuur oplossing
Los 5 g kaliumjodide (KI) en 5g L(+)-ascorbinezuur (C₆H₈O₆) op in 100 ml ultra puur water. Maak deze oplossing telkens voor gebruik vers aan.

Nota : Het gebruik van ascorbinezuur kan achterwege gelaten worden indien een 20% oplossing van kaliumjodide wordt gebruikt.

- 6.7 Arseen stock oplossing: 1000 mg/l
Breng 1,320 g arseen(III) oxide (As₂O₃) in een maatkolf van 1000 ml. Voeg vervolgens 2 g natrium hydroxide toe en los op in een kleine hoeveelheid ultra puur water. Leng ten slotte aan tot de maatstreep met ultra puur water.

Deze oplossing is minstens 1 jaar houdbaar.

Arseen stockoplossingen zijn ook in de handel verkrijgbaar. Indien de stockoplossing As(V) bevat dan zal de standaardoplossing op dezelfde manier behandeld moeten worden als een monster tijdens de reductiestap.

- 6.8 Antimoon stock oplossing: 1000 mg/l
Los 2,743 g kaliumantimonyltartraat ($K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0,5H_2O$, gedroogd gedurende 2 uur bij $105^\circ C$) op in ongeveer 100 ml zoutzuur. Breng de oplossing over in een maatkolf van 1000 ml en leng aan met ultra puur water.
Deze oplossing is beperkt houdbaar.

Antimoon stockoplossingen zijn ook in de handel verkrijgbaar. Indien de stockoplossing Sb(V) bevat dan zal de standaardoplossing op dezelfde manier behandeld moeten worden als een monster tijdens de reductiestap.

- 6.9 Seleen stock oplossing: 1000 mg/l
Breng 1,4053 g seleen(IV)dioxide in een maatkolf van 1000 ml. Voeg vervolgens 2 g natrium hydroxide toe en los op in een kleine hoeveelheid ultra puur water. Leng ten slotte aan tot de maatstreep met ultra puur water.

Seleen stockoplossingen zijn ook in de handel verkrijgbaar. Indien de stockoplossing Se(VI) bevat dan zal de standaardoplossing op dezelfde manier behandeld moeten worden als een monster tijdens de reductiestap.

- 6.10 Arseen standaard oplossing 1: 10 mg/l As
Pipetteer 10 ml van de arseen stockoplossing in een maatkolf van 1000 ml. Voeg hieraan 20 ml zoutzuur toe en leng aan tot de maatstreep met ultra puur water.
Deze oplossing is stabiel gedurende ongeveer 1 maand.
Indien een stockoplossing van arseen(V) wordt gebruikt dan moet arseen(V) eerst gereduceerd worden naar arseen(III) alvorens aan te lengen naar 1000 ml.

- 6.11 Arseen standaard oplossing 2: 0.1 mg/l As
Pipetteer 10 ml van de arseen standaard oplossing 1 in een maatkolf van 1000 ml. Voeg hieraan 20 ml zoutzuur toe en leng aan tot de maatstreep met ultra puur water.
Maak deze oplossing telkens vers voor gebruik.

- 6.12 Antimoon standaard oplossing 1: 10 mg/l Sb
Pipetteer 10 ml van de antimoon stockoplossing in een maatkolf van 1000 ml. Voeg hieraan 20ml zoutzuur toe en leng aan tot de maatstreep met ultra puur water.
Deze oplossing is beperkt houdbaar.

- 6.13 Antimoon standaard oplossing 2: 0.1 mg/l Sb
Pipetteer 10 ml van de antimoon standaard oplossing 1 in een maatkolf van 1000ml. Voeg hieraan 20 ml zoutzuur toe en leng aan tot de maatstreep met ultra puur water.
Maak deze oplossing telkens vers voor gebruik.

- 6.14 Seleen standaard oplossing 1: 10 mg/l Se
Pipetteer 10 ml van de seleen stockoplossing in een maatkolf van 1000 ml. Voeg hieraan 20 ml zoutzuur toe en leng aan tot de maatstreep met ultra puur water.
Deze oplossing is stabiel gedurende ongeveer 1 week.

- 6.15 Seleen standaard oplossing 2: 0.1 mg/l Se
Pipetteer 10 ml van de seleen standaard oplossing 1 in een maatkolf van 1000 ml. Voeg hieraan 20 ml zoutzuur toe en leng aan tot de maatstreep met ultra puur water.
Deze oplossing is stabiel gedurende ongeveer 1 week.
- 6.16 Onafhankelijke standaardoplossingen
Het is aan te bevelen om van arseen, antimoon en seleen een stockoplossing aan te maken of aan te kopen die het betrokken analiet in de hoogste oxidatietrap bevat. Van deze stockoplossingen worden vervolgens gepaste standaardoplossingen aangemaakt die het hele destructie en meetproces kunnen volgen ten einde het pre-reductie rendement te bepalen en ten alle tijden te controleren.
- 6.17 Antischuimingsmiddel, bijvoorbeeld n-dodecaan (C₁₂H₂₆)

7 PROCEDURE

Voor het uitvoeren van de destructie en de pre-reductie zijn varianten mogelijk.

Ontsluitingsmethoden zijn beschreven in CMA/2/I/A.6.1.

Pre-reductiemethoden zijn hieronder en in ISO 17378 en ISO 17379 beschreven. Andere pre-reductiemethoden kunnen ook gebruikt worden indien gelijkwaardigheid met deze methoden is aangetoond.

7.1 AQUA REGIA ONTSLUITING IN EEN OPEN SYSTEEM

Breng ongeveer 50 ml ± 0,1 ml monster in het ontsluitingsrecipiënt.

Voeg hierbij 12,0 ml ± 0,2 ml zoutzuur en 4,0 ml ± 0,2 ml salpeterzuur. Het kookpunt van dit mengsel is gelijk aan 103 °C bij 101,3 kPa.

De verhouding monster/aqua regia is steeds ongeveer gelijk aan drie, maar een verhouding tot vier is toegestaan. De hoeveelheid monster, en bijgevolg ook de hoeveelheden zuur, kunnen eventueel steeds verminderd worden.

Bij fel schuimen kunnen één of meer druppels antischuimingsmiddel (6.17) toegevoegd worden.

Schud het mengsel en laat het staan tot de eventuele zichtbare reactie gestopt is.

Opmerking: Als het door de aanwezigheid van vaste stoffen in suspensie onmogelijk is om een representatief volume monster te nemen kan de hoeveelheid monster ook door afwegen bepaald worden. Het is dan wel aangeraden om de dichtheid van het monster te bepalen.

Sluit het ontsluitingsrecipiënt aan op de refluxkoeler en sluit het absorptievatje aan.

Plaats alles in het verwarmingstoestel en verhoog de temperatuur tot aan het kookpunt.

Houd deze temperatuur minstens 2,5 uur aan.

Indien een seleenbepaling dient uitgevoerd te worden, ga naar paragraaf 7.2.

Indien enkel antimoon en arseen dienen bepaald te worden, voer volgende procedure uit:

- Laat na de ontsluiting alles afkoelen en voeg daarna de inhoud van het absorptievatje, indien gebruikt, bij het ontsluitingsrecipiënt.
- Spoel het absorptievatje en de refluxkoeler na met ultra puur water en voeg alles bij in het ontsluitingsrecipiënt. Leng aan tot 100 ml met ultra puur water.
- Ga naar paragraaf 7.3.

7.2 PRE-REDUCTIESTAP VOOR SELEEN

Voeg 20 ml zoutzuur bij de inhoud van de rondbodemkolf en kook de vloeistof nogmaals gedurende minimum 15 minuten.

Laat na de ontsluiting alles afkoelen en voeg daarna de inhoud van het absorptievatje, indien gebruikt, bij het ontsluitingsrecipiënt.

Spoel het absorptievatje en de refluxkoeler na met ultra puur water en voeg alles bij in het ontsluitingsrecipiënt. Leng aan tot 100 ml met ultra puur water.

7.3 PRE-REDUCTIESTAP VOOR ANTIMOON EN ARSEEN

Voeg aan 25 ml van de ontsloten oplossing (met of zonder de pre-reductiestap voor seleen) 2,5 ml van de pre-reductie (KI/ascorbine zuur) oplossing (0) toe. De oplossing wordt gemengd en men laat ze gedurende minimaal 2 uur en maximaal 24 uur staan alvorens te meten.

Men dient wel rekening te houden met de verdunning die ontstaat tijdens deze stap (factor 1.1).

7.4 METEN

7.4.1 BLANCO OPLOSSING

Pipetteer 2 ml zoutzuur in een maatkolf van 100 ml en leng aan tot de maatstreep met ultra puur water.

Behandel deze blanco oplossing op dezelfde manier als een monster.

7.4.2 IJKOPLOSSINGEN

Gebruikmakend van de standaard oplossing 2 worden minimaal 5 ijkoplossingen aangemaakt die het werkgebied dekken.

Voor een werkgebied gaande van 1 µg/l tot 10 µg/l wordt 1ml, 3 ml, 5 ml, 8 ml en 10 ml van de standaard oplossing 2 in een reeks maatkolven van 100 ml gebracht. Bij ieder van deze maatkolven wordt 2 ml zoutzuur gebracht en aangelengd tot de maatstreep met ultra puur water. Op deze wijze worden ijkoplossingen aangemaakt die 1 µg/l, 3 µg/l, 5 µg/l, 8 µg/l en 10 µg/l van het betrokken analiet bevatten.

Deze ijkoplossingen worden dagelijks vers bereid.

Behandel deze oplossingen op dezelfde manier als de monsters.

7.4.3 ONAFHANKELIJKE KONTROLE OPLOSSING

Deze wordt aangemaakt uit de onafhankelijke stockoplossing op een identieke wijze als de ijkoplossingen en ligt op een concentratieniveau dat ongeveer in de helft van het werkgebied ligt.

7.4.4 IJKEN EN METEN

Zet alle instrumentparameters van de atomaire absorptie spectrometer volgens de richtlijnen in de handleiding van de fabrikant (golflengten As: 193,7 nm; Sb: 217,6 nm; Se: 196 nm).

Volg de instructies van de fabrikant voor de instellingen op de gas-vloeistofscheider.

Zoek de optimale positie van de absorptiecel teneinde een maximale transmissie van de lichtstraal te krijgen.

Stuur een argon- of stikstofstroom doorheen het systeem en zet het instrument op nul.

Meet de absorptie van de oplossingen in de volgende volgorde :

- blanco oplossing
- ijkoplossingen
- monsters

Voer een heranalyse van iedere oplossing uit en verwerk het gemiddelde van deze metingen.

8 BEREKENING

De ijkcurve wordt softwarematig of handmatig opgesteld waarbij de gemeten absorptiewaarden voor de ijkoplossingen worden uitgezet in functie van de corresponderende element concentratie.

Aan de hand van de gemeten absorptie voor het monster kan uit de ijkgrafiek de daarmee overeenstemmende concentratie worden berekend.

Daarbij worden alle toegepaste verdunningsstappen in rekening gebracht.

9 KWALITEITSCONTROLE

- ~~Het regelmatig hermeten van de blanco oplossing en de ijkoplossingen is aan te raden.~~
- ~~De hydride generatie techniek is onderhevig aan interferenties door transitie en gemakkelijk reduceerbare metalen. Mogelijke interferenties dienen gedetecteerd te worden door aan elk onbekend type analysemonster een gekende hoeveelheid analiet te adderen. Indien de terugvindingsgraad niet binnen de vooropgestelde grenzen valt, wordt gewerkt met de standaardadditie methode.~~

Volgende kwaliteitscontroles (en bijkomende criteria) dienen te worden uitgevoerd bij elke meetreeks (minstens 1x per dag) voor de analyse van eluaten (CMA/2/II/A.12 en CMA/2/IIA.9.1):

QA/QC oplossing	Definitie	Criterium
Procedureblanco	Procedureblanco	Minimum: $\geq -\frac{1}{2}$ wettelijke rapportagegrens of $\geq -\frac{1}{2}$ LOQ Maximum: $\leq \frac{1}{2}$ wettelijke rapportagegrens of $\leq \frac{1}{2}$ LOQ
LOQ	Bepalingsgrens (Limit of Quantification)	$6^* \text{ st. dev.} = \text{LOQ} \leq \text{wettelijke RG}$
LCS	Controlestaal (Laboratory Control Sample)	$\pm 20 \%$ juiste waarde
Interne standaard	Interne standaard	70 -130 % terugvinding

Opmerking: De wettelijke rapportagegrenzen/LOQ_{max} zijn beschreven in Bijlage D van CMA/6/A Prestatiekenmerken.

Per meetreeks wordt aan een analysemonster een gekende hoeveelheid analiet geaddeerd.

Samenstelling van de controlemonsters (LOQ en LCS) voor de matrix eluaat (CMA/2/II/A.12 en CMA/2/IIA.9.1):

	LOQ eluaat	LCS eluaat
element	µg/l	µg/l
arseen	10	50
antimoon	1	5
seleen	2	10
element	mg/l	mg/l
NaCl	440	440
CaCl ₂	223	223
KCl	560	560
NaNO ₃	13,6	13,6
NaOAc	66,4	66,4

Opmerking: De beschreven gehalten voor de LOQ oplossing zijn maximale waarden.

10 REFERENTIES

- ISO 17378-1:2014 Water quality - Determination of arsenic and antimony - Part 1: Method using hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS)
- ISO 17378-2:2014 Water quality - Determination of arsenic and antimony - Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS)
- ISO/TS 17379-1:2013 Water quality - Determination of selenium - Part 1: Method using hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS)
- ISO/TS 17379-2:2013 Water quality - Determination of selenium - Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS)
- ISO 9965:1993 Water quality – Determination of selenium – Atomic absorption spectrometric method (hydride technique)
- NEN 6432:1993 Water – Bepaling van het gehalte aan arseen met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (hydridegeneratietechniek). Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur.
- ISO 20280:2007 Soil quality – Determination of arsenic, antimony and selenium in aqua regia extracts with electrothermal or hydride generation atomic absorption spectrometry.
- K. Tirez, W. Brusten, F. Beutels, K. Duyssens, W. Wouters, C. Vanhoof, *Bepalen van elementen - ondervangen van niet-spectrale interferenties bij de analyse van eluaten*, VITO rapport 2016/SCT/R/776, https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/2016_Rapport_niet_spectrale_interferenties_finaal.pdf