

Eindrapport

Bepalen van elementen - ondervangen van niet-spectrale interferenties bij de analyse van eluaten

K. Tirez, W. Brusten, F. Beutels, K. Duyssens, W. Wouters, C. Vanhoof

Studie uitgevoerd in opdracht van de OVAM:
2016/SCT/R/776

Juli 2016



VITO NV

Boeretang 200 - 2400 MOL - BELGIE
Tel. + 32 14 33 55 11 - Fax + 32 14 33 55 99
vito@vito.be - www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)
Bank 375-1117354-90 ING
BE34 3751 1173 5490 - BBRUBEBB

SAMENVATTING

Het bepalen van elementen (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, Sb, Ba, Mo, V, Co, Se en Sn) in monsters met een hoog zout gehalte (eluaten) is een analytische uitdaging. De aanwezigheid van deze zouten (NaCl, CaCl₂, ...) geeft aanleiding tot aanzienlijke niet-spectrale en spectrale interferenties op de signalen van de te bepalen elementen.

Het doel van dit onderzoek was enerzijds een overzicht te geven van de te verwachten zoutbelasting (matrix) in eluaten (worst case scenario) en anderzijds welk effect deze hebben op de huidige toegepaste analytische methodes (ICP-AES en ICP-MS).

Voor de typische samenstelling van een eluaat werden data van geleidbaarheid opgevraagd aan de erkende laboratoria. Op basis van deze dataset, alsook data afkomstig uit AP04 (Nederland), werd de samenstelling van synthetische eluaat matrices gedefinieerd op 3 concentratieniveaus: mediaan, 95 en 99 percentiel zout/matrix belasting.

Het definiëren van de samenstelling van synthetische eluaten heeft als voordeel dat eenduidige afspraken mogelijk zijn rond het afleiden van bepalingsgrenzen en toetsing met de rapportage-eisen zoals gedefinieerd in CMA 6/A. Voor het afleiden van de bepalingsgrenzen werd zowel voor ICP-AES (synthetisch eluaat 1) als voor ICP-MS (synthetisch eluaat 2) een monster naar de erkende laboratoria opgestuurd. Deze monsters dienden in 5-voud te worden geanalyseerd onder reproduceerbaarheidscondities (verschillende kalibraties).

Bij de bepaling van elementen met ICP-MS voldoen de 75 percentielwaarden van de door de erkende laboratoria gerapporteerde bepalingsgrenzen (voor Cd, Sb, Se, Ni, As, Cr, Mo, Pb, Cu, Zn en Ba) aan de rapportagegrens-eisen gedefinieerd in CMA 6/A. Dit geldt ook voor ICP-AES met uitzondering van Sb en Se (enkel gevraagd CMA/2/II/A.12, uitloging van granulaire materialen en slib).

Bij het uitvoeren van elementanalyse op eluaten met ICP-AES of ICP-MS zal het signaal niet-spectrale interferenties ondervinden als gevolg van de matrix. De manier van ondervangen van deze interferenties is beschreven in het CMA (verdunnen, toevoegen van interne standaarden), echter zonder duidelijke criteria. Op basis van de input van erkende laboratoria en Internationale normen (US EPA) werden de grenzen voor de recovery van de interne standaard vastgelegd tussen 70-130%. Indien de interne standaard niet binnen deze grenzen ligt, dient het monster te worden verdund en opnieuw geanalyseerd.

Op basis van deze afspraken werd een proefronde georganiseerd voor de bepaling van elementen (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, Sb, Ba, Mo, V, Co, Se en Sn) in eluaten met concentraties variërend tussen bepalingsgrens en normwaarde en een matrix samenstelling variërend tussen mediaan, 95 en 99 percentiel (worst case) zout/matrix belasting.

De resultaten van de proefronde (2014) geven aan dat de spreiding tussen de ICP-AES bepalingen ca. een factor 2 kleiner is dan tussen de ICP-MS bepalingen. Deze grotere spreiding (precisie) bij de ICP-MS bepaling is waarschijnlijk te wijten aan een combinatie van grotere verdunning van de eluaten (grotere invloed contaminatie/procedure blanco) en het onvoldoende ondervangen van spectrale interferenties (ArCl⁺, ClO⁺, ...). Daarnaast dient ook te worden opgemerkt dat er een duidelijk verschil werd vastgesteld in de kwaliteit (juistheid) van de ICP-MS data tussen de laboratoria. Dit is hoogstwaarschijnlijk een gevolg aan het verschil in expertise (opleidingsniveau analist) en het type ICP-MS instrument dat gebruikt werd. De inzet van van ICP-MS methodes op

reële monsters vereist de nodige expertise van de analist en de beperkte opleiding/ervaring van sommige analisten wordt mede als oorzaak gezien van de grotere spreiding.

Eenduidige uitspraken over correctie met interne standaarden zijn moeilijk te maken. Op basis van de interne standaard metingen die in dit onderzoek werden uitgevoerd door VITO, werd vastgesteld dat verschillen in terugvinding tussen de verschillende interne standaarden op eenzelfde eluaat monster gemiddeld 15 % bedragen. Op basis van herhalingsmetingen op eenzelfde eluaat werd een gemiddelde variatie per interne standaard van ± 5 % (standaard deviatie) vastgesteld. Zowel de keuze van interne standaard als de spreiding op de meting van de interne standaard hebben een bijkomende invloed op de precisie. In de huidige EN / ISO /US EPA standaarden wordt vermeld dat interne standaarden kunnen worden gebruikt. Enkel in USEPA wordt bijkomend gesteld dat de terugvinding van de interne standaard > 70 %. Extra criteria op het gebruik van interne standaarden zijn echter wenselijk. Deze criteria zouden betrekking moeten hebben op de spreiding (standaard deviatie) van de interne standaard tijdens de meting van het monster ($< X$ %) alsook op de grootte van het signaal van de interne standaard ($> XXXX$ cps). Gezien de verscheidenheid aan gebruikte ICP-MS en ICP-AES instrumenten, dient het aantal en de keuze van interne standaard(en) door het laboratorium bij de validatie te worden gedefinieerd.

Deze data bevestigen dat hoewel ICP-MS een uiterst gevoelige methode is voor de bepaling van elementen in water, de matrix (zoutbelasting) voor ongewenste spectrale en niet-spectrale interferenties zorgt, waarvoor bijkomende optimalisatie (validatie) noodzakelijk is. Door ICP-MS leveranciers werden zowel innovaties naar ondervangen van spectrale interferenties (collision, reaction cell) als niet-spectrale interferenties (monsterintroductie) commercieel geïntroduceerd.

In het kader van deze studie werd bijkomend de inzet van flow injection analysis ICP-MS ter ondervanging van matrix effecten en hydride ICP-AES ter verhoging van de gevoeligheid (voor As, Se en Sb) bijkomend onderzocht en gunstig geëvalueerd.

Op basis van dit onderzoek wordt voorgesteld om in

- CMA/2/I/B.1 Elementen met inductief gekoppeld plasma atomaire-emissiespectrometrie (ICP-AES)
- CMA/2/I/B.2 Elementen met atomaire absorptie spectrometrie met grafietoven (ET-AAS)
- CMA/2/I/B.5 Elementen met inductief gekoppeld plasma massa spectrometrie (ICP-MS)
- CMA/2/I/B.6 Antimoon, arseen en seleen met hydride atomaire absorptie spectrometrie (Hydride AAS)

Bijkomende kwaliteitscontroles op te nemen bij elke meetreeks voor de bepaling van elementen in eluaten.

DANKWOORD

We bedanken volgende erkende laboratoria voor hun deelname aan de de proefronde, PIH, Servaco, ECCA, Envirocontrol, SGS, AL west, Indaver, Alcontrol.

INHOUD

Samenvatting	I
Dankwoord	III
Inhoud	IV
Lijst van tabellen	VI
HOOFDSTUK 1. Inleiding	7
HOOFDSTUK 2. Literatuur	8
2.1. <i>Matrixeffecten bij optische emissiespectrometrie met inductief gekoppeld plasma (ICP-OES)</i>	10
2.2. <i>Matrixeffecten bij massaspectrometrie met inductief gekoppeld plasma (ICP-MS)</i>	13
2.2.1. Ionentransport van het ICP door de sampling interface	13
2.2.2. Ionentransport door de ionenoptiek naar de detector van de massaspectrometer	13
2.3. <i>Reductie en eliminatie van matrixeffecten</i>	14
2.3.1. Voorbehandeling van het monster	14
2.3.2. Monsterinroductiesystemen	14
2.3.3. Kalibratiestrategieën	18
2.4. <i>Conclusie</i>	20
HOOFDSTUK 3. Enquête van de erkende laboratoria	21
3.1. <i>Grenzen van interne standaarden</i>	21
3.2. <i>Besluit enquête en voorstel van aanpak</i>	22
HOOFDSTUK 4. Samenstelling van synthetisch eluaat	23
4.1. <i>Inleiding</i>	23
4.2. <i>Synthetisch eluaat</i>	24
4.2.1. geleidbaarheid monsters	24
4.2.2. APO4 matrix II	24
4.2.3. Synthetisch eluaat	25
HOOFDSTUK 5. Proefronde eluaat	26
5.1. <i>Overzicht relevante concentratieniveaus wetgeving</i>	26
5.2. <i>Samenstelling eluaat monsters proefronde</i>	29
5.3. <i>Verwerking data van de proefronde</i>	30
5.3.1. Instrumentatie	30
5.3.2. Bepalingsgrenzen	31
5.3.3. Invloed matrix ICP-AES (interne standaard)	36
5.3.4. Invloed matrix ICP-MS (interne standaard)	44
5.3.5. Statistische verwerking proefronde monsters	47
5.3.6. Overzicht analytische prestaties per element	52
5.3.7. Besluit proefronde	58

HOOFDSTUK 6.	Innovatieve methodes ter ondervanging van niet-spectrale interferenties	60
6.1.	<i>Synthetische eluaten</i>	60
6.2.	<i>Flow injection analysis ICP-MS</i>	62
6.2.1.	instellingen doorstroomanalyse ICP-MS	62
6.2.2.	Resultaten doorstroomanalyse ICP-MS	64
6.3.	<i>ICP-OES</i>	73
6.3.1.	INSTELLINGEN ICP-OES	73
6.3.2.	Resultaten ICP-OES	74
6.4.	<i>Bijkomende analyses voor As, Se en Sb met hydride ICP-OES en ICP-MS (H₂/He mode)</i>	83
6.4.1.	Synthetische eluaat monsters	83
6.4.2.	HYDRIDE ICP-OES	84
6.4.3.	ICP-MS in DRC Hydrogen(4%)/Helium(96%) mode	86
6.4.4.	Besluit bijkomende metingen Se, Sb en As	87
HOOFDSTUK 7.	Besluit	88
Literatuurlijst		91

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1: Vereenvoudigde vergelijking van ICP-MS, ICP-AES, GF-AAS (Varian)	9
Tabel 2: verwerking data proefronde eluaat 1, bepaling met ICP-AES (enkel data analyse van eerste bepaling werd gebruikt).	47
Tabel 3: verwerking data proefronde eluaat 2, bepaling met ICP-MS (enkel data analyse van eerste bepaling werd gebruikt).	48
Tabel 4: verwerking data proefronde eluaat 3, bepaling met ICP-AES.	48
Tabel 5: verwerking data proefronde eluaat 3, bepaling met ICP-MS.	48
Tabel 6: verwerking data proefronde eluaat 4, bepaling met ICP-AES.	49
Tabel 7: verwerking data proefronde eluaat 4, bepaling met ICP-MS.	49
Tabel 8: verwerking data proefronde eluaat 5, bepaling met ICP-AES.	49
Tabel 9: verwerking data proefronde eluaat 5, bepaling met ICP-MS.	50
Tabel 10: verwerking data proefronde eluaat 6, bepaling met ICP-AES.	50
Tabel 11: verwerking data proefronde eluaat 6, bepaling met ICP-MS.	50
Tabel 12: verwerking data proefronde eluaat 7, bepaling met ICP-AES.	51
Tabel 13: verwerking data proefronde eluaat 7, bepaling met ICP-MS.	51
Tabel 14: gemiddelde (N=6) concentraties bepaald in de 6 synthetische eluaten met doorstroomanalyse ICP-MS.	65
Tabel 15: gemiddelde (N=6) concentraties bepaald in de 6 synthetische eluaten met ICP-OES (radiaal gepositioneerd plasma).	76
Tabel 16: samenstelling van de interference check solution (ICS) solution	83
Tabel 17: samenstelling van de LOQ oplossing	83
Tabel 18: samenstelling van de LCS oplossing	83
Tabel 19: Resultaten analyse van LOQ monster	84
Tabel 20: Resultaten analyse van LCS monster	85
Tabel 21: Resultaten analyse van LOQ monster	86
Tabel 22: Resultaten analyse van ICS monster	86
Tabel 23: Resultaten analyse van LCS monster	87

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

Het bepalen van elementen (zware metalen) in eluaten wordt bemoeilijkt door de matrix (voornamelijk de aanwezigheid van zouten). Doorgaans geeft deze aanleiding tot een onderdrukking van het signaal, die resulteert in een te laag gerapporteerd gehalte van het element (negatieve bias). Het verdunnen van het monster om de invloed van de matrix te verkleinen is niet steeds mogelijk, gezien de gehalten van sommige elementen op de grens liggen van de gevoeligheid van het toestel en bijgevolg na verdunning van het monster onder de rapportagegrens komen te liggen. Deze problematiek is aan bod gekomen in de werkgroep partim anorganische en er werd aan VITO gevraagd om hiervoor een oplossing te geven en deze op te nemen in het CMA.

Bij het uitvoeren van elementanalyse op eluaten met ICP-AES of ICP-MS, kan het signaal niet-spectrale interferenties ondervinden als gevolg van de matrix.

In de CMA procedures:

- CMA/2/I/B.1 (ISO 11885:2007) Elementen met inductief gekoppeld plasma atomaire-emissiespectrometrie (ICP-AES)
- CMA/2/I/B.5 (ISO 17294-1&2) Elementen met inductief gekoppeld plasma massa spectrometrie (ICP-MS)

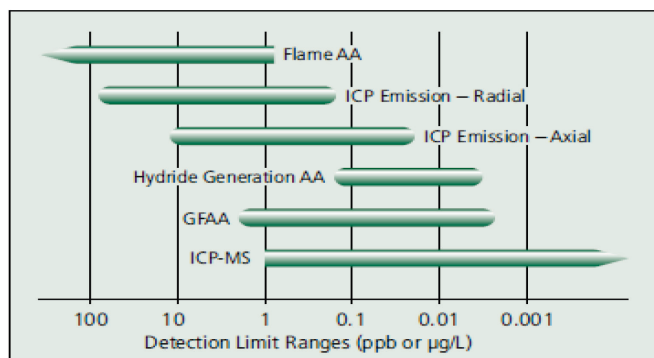
wordt vermeld dat niet-spectrale interferenties kunnen gereduceerd worden door “matrix-matching”, het verdunnen van het monster, het gebruik van interne standaarden en/of het gebruik van de standaard additie methode. Omwille van de automatiseerbaarheid wordt doorgaans geopteerd voor het gebruik van interne standaarden en/of het verdunnen van het monster. Het gebruik van interne standaard(en) ter compensatie van niet spectrale interferenties is op dit moment facultatief en er zijn geen grenzen vastgelegd tussen dewelke kan/mag worden gecorrigeerd. Op basis van de input van erkende laboratoria binnen de werkgroep partim anorganische worden als huidige beste praktijk, grenzen voor de recovery van de interne standaard tussen 80-120 % en 70-130% toegepast. Indien de interne standaard niet binnen deze grenzen ligt, wordt het monster verdund en opnieuw geanalyseerd. Deze verdunning kan resulteren in een verhoogde rapportagegrens, waardoor in een aantal gevallen niet meer wordt voldaan aan de prestatie-eisen zoals gedefinieerd in CMA/6/A Prestatiekenmerken. Bij de bepaling van elementen met ICP-MS worden bovendien, in vergelijking met ICP-AES, meerdere interne standaarden aanbevolen.

Er is dus nood aan een omschrijving van goede praktijk voor het ondervangen van niet-spectrale interferenties en het vastleggen van eenduidige criteria in het CMA. Een eenduidige aanpak bij de erkende laboratoria zal resulteren in het bekomen van vergelijkbare resultaten tussen de laboratoria.

HOOFDSTUK 2. LITERATUUR

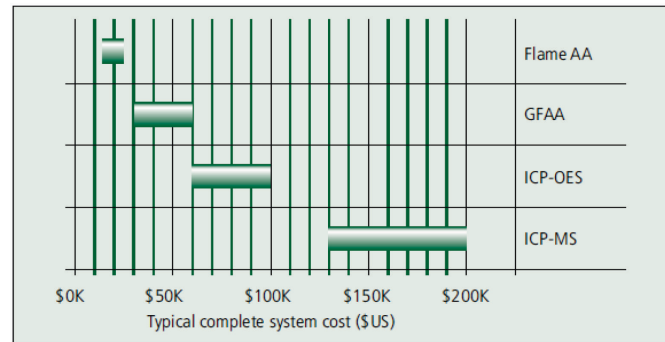
De informatie in dit hoofdstuk is gebaseerd op literatuurgegevens (zie literatuurlijst achteraan rapport) en applicatie gegevens van Agilent, Perkin Elmer, Thermo en Varian.

Er bestaan drie algemeen geaccepteerde analytische methoden om elementen te determineren: atomaire absorptie, atomaire emissie en massaspectrometrie. Dit zijn tegenwoordig de meest gebruikte technieken. Omdat er verschillende technieken voor atoomspectroscopie bestaan, moeten laboratoriummanagers beslissen welke techniek het meest geschikt is voor hun bepaalde analytische vereisten. Een van de uitdagingen van de moderne analytische chemie is de zoektocht naar technieken waarmee meerdere elementen (multi-element) kunnen worden geanalyseerd op het niveau van (ultra)sporenbestanddelen. Daarom zijn massaspectrometrie met inductief gekoppeld plasma (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) en optische emissiespectrometrie met inductief gekoppeld plasma (inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES) van groot belang. Daarmee kunnen immers meerdere elementen simultaan worden geanalyseerd tot op het niveau van sporenbestanddelen, afhankelijk van het element.



Figuur 1: Typische detectiebereiken van de voornaamste technieken voor atoomspectroscopie.

Systemen voor atoomspectroscopie van enkelvoudige elementen (op basis van atomaire absorptie met vlam [flame atomic absorption, FAA] en atomaire absorptie met grafietoven [graphite furnace atomic absorption, GFAA]) zijn minder complex en kosten daarom doorgaans minder dan multi-elementsystemen (ICP-OES en ICP-MS). De kosten tussen systemen met gelijke techniek kunnen overigens ook aanzienlijk uiteenlopen. Instrumenten waarmee enkel basisfuncties mogelijk zijn, brengen meestal minder kosten met zich mee dan veelzijdiger systemen, die vaak ook een hogere mate van automatisering mogelijk maken. Figuur 2 is een vergelijking van typische aankooprijzen van instrumenten voor de voornaamste technieken voor atoomspectroscopie.



Figuur 2: Typische relatieve aanschafprijs van systemen voor atoomspectroscopie.

Helaas vullen de verschillende technieken elkaar zo goed aan dat de beste oplossing voor een bepaalde toepassing wellicht niet altijd evident is. Alvorens een techniek wordt geselecteerd, moeten verschillende belangrijke criteria worden overwogen, bijvoorbeeld de detectielimieten, het analytische werkbereik, de doorvoer van het monster, de gegevenskwaliteit, de kosten, interferenties, het gebruiksgemak, en de beschikbaarheid van bewezen methodologie. In Tabel 1 worden verschillende technieken op eenvoudige wijze vergeleken.

	ICP-MS	ICP-AES	Flame AAS	GFAAS
Detection limits	Excellent for most elements	Very good for most elements	Very good for some elements	Excellent for some elements
Sample throughput	all elements 2-6 min/sample	5-30 elements /min/sample	15 seconds/ element/sample	4 mins/element /sample
Linear dynamic range	10 ⁵ (10 ⁶ with range ext'n)	10 ⁵	10 ³	10 ²
Precision				
Short term	1-3%	0.3-2%	0.1-1%	1-5%
Long term (4hrs)	<5%*	<5%*		
* precision improves with use of internal standards				
Interferences				
Spectral	few	common	almost none	few
Chemical (matrix)	moderate	almost none	many	many
Ionization	minimal	minimal	some	minimal
Mass effects	high on low	NA	NA	NA
Isotopes	yes	no	no	no
Dissolved solids (maximum tolerable concentration)	0.1-0.4%	2-25%	0.5-3%	>20%
No. of elements	>75	>73	>68	>50
Sample useage	low	high	very high	very low
Semi-quantitative analysis	yes	yes	no	no
Isotope analysis	yes	no	no	no
Routine operation	easy	easy	easy	easy
Method development	skill required	skill required	easy	skill required
Unattended operation	yes	yes	no	yes
Combustible gases	no	no	yes	no
Operating cost	high	high	low	medium
Capital cost	very high	high	low	medium/high

Tabel 1: Vereenvoudigde vergelijking van ICP-MS, ICP-AES, GF-AAS (Varian)

ICP-MS en ICP-OES zijn krachtige en aantrekkelijke technieken, maar fundamentele processen tijdens de introductie van het monster en het transport naar het ICP en in het ICP kunnen resulteren in spectrale en niet-spectrale interferenties. In dit rapport zullen de matrixeffecten in ICP-OES (ook ICP-AES genoemd: inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, atomaire emissiespectroscopie met inductief gekoppeld plasma) en in ICP-MS verder onderzocht worden. Omdat de introductie van het monster en de plasmageneratie gelijkaardig verlopen bij ICP-OES en ICP-MS, zijn op beide technieken dezelfde matrixeffecten extern van de massaspectrometer (inclusief de interface ervan) van toepassing.

2.1. MATRIXEFFECTEN BIJ OPTISCHE EMISSIESPECTROMETRIE MET INDUCTIEF GEKOPPELD PLASMA (ICP-OES)

Optische emissiespectrometrie met inductief gekoppeld plasma (ICP-OES) is een gevestigde techniek voor de bepaling van een groot aantal elementen. De belangrijkste voordelen van ICP-OES zijn minimale chemische interferenties door gebruik van argon als excitatiebron, een hoge analytische doorvoer, een hoog lineair werkbereik, rijke emissiespectra, een laag monsterverbruik, en goede precisie en accuraatheid. Spectrale en niet-spectrale interferenties zijn echter waarschijnlijk en dit zijn de voornaamste tekortkomingen van deze techniek. Niet-spectrale interferenties worden doorgaans veroorzaakt door gemakkelijk ioniseerbare elementen zoals Na, K en Ca, organische verbindingen en anorganische zuren. Spectrale interferenties kunnen voorkomen worden door een goede selectie van de analietlijn. Niet-spectrale interferenties kunnen verminderd of voorkomen worden door dilutie van het monster, matrixscheiding, matrix matching, kalibratie met standaardadditie of interne standaardisatie.

Het is bekend dat niet alleen de compensatie van niet-spectrale interferentie in ICP-OES maar ook de keuze van de corrigerende techniek een kwestie van relevante expertise is. Deze keuze is essentieel voor een robuuste analyse. Algemeen gebruikte compensatietechnieken voor niet-spectrale interferenties zijn hoofdzakelijk:

- ✓ dilutie
- ✓ matrix matching
- ✓ standaardadditie
- ✓ interne standaardisatie

Dilutie van het monster is een gebruikelijke methode om matrixeffecten te overkomen, maar meer dilutie verhoogt de detectielimiet (limit of detection, LOD) en stoort de kwantificering van sporenelementen. Matrix matching wordt als een meer betrouwbare keuze beschouwd, maar in veel gevallen is de matrix moeilijk te karakteriseren en deze kan verschillen van monster tot monster. Standaardadditie heeft dan weer het uitgesproken nadeel dat het tijdrovend is. Zo blijft interne standaardisatie de voorkeur genieten. Deze correctietechniek wordt algemeen toegepast bij ICP-AES om de kwaliteit van de analytische resultaten te garanderen door hetzij de precisie te verhogen of matrixeffecten te compenseren.

Met behulp van de verhouding tussen het analietsignaal en het signaal van de interne standaard (internal standard, IS) worden veranderingen van de plasmatemperatuur en energie verrekend, evenals de viscositeit en oppervlaktespanning van de monsteroplossing, die van invloed zijn op de verstuuving en het aerosoltransport naar het ICP. Het is belangrijk op te merken dat het geselecteerde element dat als interne standaard wordt gebruikt, ongedetecteerd moet zijn in het monster en vrij moet zijn van spectrale interferenties.

Voor efficiënte correctie moeten de analiet en de interne standaard aan enkele voorwaarden voldoen. In deze zin heeft de selectie van de interne standaard aandacht gekregen in atomaire emissiespectrometrie. Multivariaatanalyse is gebruikt voor selectie van de juiste IS-elementen,

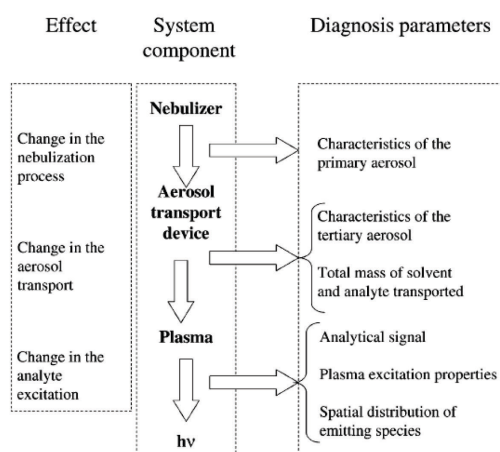
volgens op specifieke karakteristieken van emissielijnen en matrixcomponenten. Er is voorgesteld dat één enkel element kan worden gebruikt als compensatie voor veranderingen in de verstuviging (generatie en transport van de aerosol). Spectraallijnen met gelijksoortige excitatie en ionisatie-energieën genieten de voorkeur voor het compenseren van verschuivingen in het plasma-evenwicht (vaporisatie-, atomisatie-, excitatie- en ionisatieprocessen).

Terwijl verschillende onderzoekers hebben vastgesteld dat interne standaardisatie alleen doelmatig is onder robuuste plasmaomstandigheden, menen andere dat de volledige effectiviteit ervan afhankelijk is van specifieke eigenschappen van spectraallijnen en het plasmabeeld. Gezien de moeilijkheden bij het maken van kwantitatieve modellen die matrixeffecten in ICP kunnen verklaren, moet gesteld worden dat de strategieën voor selectie van IS-elementen nog altijd empirisch van aard zijn. De correcte selectie van een interne standaard moet dus voor elk type matrix en elke analiet beoordeeld worden.

Tussen de verschillende elementen van de matrix in vloeistofmonsters worden elementen met een laag ionisatiepotentiaal (IP) aangetroffen. Deze worden ook wel gemakkelijk ioniseerbare elementen (easily ionized elements, EIE) genoemd. De EIE's zijn traditioneel de meest bestudeerde elementen op het gebied van matrixeffecten door elementen in ICP-AES. Hiervoor bestaan verscheidene redenen, onder meer: (i) historische traditie, omdat de effecten van deze elementen uitgebreid onderzocht zijn in vlam AAS; (ii) het effect van EIE's in inductief gekoppelde plasma's is minder uitgesproken dan in vlam-AAS en andere typen plasma zoals de dc-plasma's en door microgolven geïnduceerde plasma's; (iii) de waargenomen effecten van EIE's zijn meer uitgesproken dan die van niet-EIE's; en (iv) er bestaan veel (milieu-)monsters met een hoge concentratie van deze elementen. Niet alleen elementen met een lage IP veroorzaken echter matrixeffecten. Van elementen met een hogere IP is ook aangetoond dat ze gelijksoortige effecten kunnen veroorzaken op het analytische signaal. De niet-EIE's zorgen ook voor aanzienlijke veranderingen in het analytische signaal, maar deze elementen moeten in relatief hogere concentraties aanwezig zijn voordat de effecten significant worden.

Gemakkelijk en niet-gemakkelijk ioniseerbare elementen veroorzaken veranderingen in bijna alle stappen die het monster aflegt, vanaf de introductie ervan in het systeem tot en met de emissie van licht. Afbeelding 1 is een weergave van de processen die beïnvloed worden door een gelijktijdig element dat in overvloed aanwezig is, evenals enkele diagnoseparameters waarmee de mate van de interferentie kan worden gekarakteriseerd.

Ten eerste kan de aanwezigheid van hoge concentraties van een bepaald element leiden tot een verandering in de karakteristieken van de aerosol die door de verstuiver wordt gegenereerd (d.w.z. de primaire aerosol). Er kunnen verschillende parameters worden gebruikt om dit effect te controleren, bijvoorbeeld de gemiddelde en representatieve diameter van de aerosol.



Figuur 3: Overzicht van de matrixeffecten die worden veroorzaakt door gelijktijdige elementen in elke stap van het monsterintroductiesysteem en diagnoseparameters.

Ten tweede kan het transport van de aerosol naar het plasma anders verlopen dan van gewoon water wanneer een bepaald element overvloedig aanwezig is in het monster. Drie indicatoren van de orde van grootte van de interferenties van het aerosoltransport zijn: (i) de karakteristieken van de aerosols die het plasma binnengaan, d.w.z. tertiaire aerosols, waarvan de bestudeerde parameters de representatieve of statische druppeldiameter zijn evenals het totale vloeistofvolume van de aerosol (of de concentratie) die het transportapparaat van de aerosol verlaat; (ii) de totale massa van het solvent (vloeistof en damp) die aan het plasma wordt afgegeven; en (iii) de totale massa van de analiet die naar het plasma wordt getransporteerd.

Ten slotte zorgen EIE's en niet-EIE's voor een verandering van het analytische signaal door verandering van: (i) de staat waarin de analiet in het plasma wordt geïntroduceerd; (ii) de thermische karakteristieken van het plasma; en (iii) de efficiëntie van de excitatie van de analiet en de ruimtelijke distributie van de emitterende soort. Diagnostische onderzoeken op basis van deze oorzaken kunnen worden uitgevoerd door verschillende parameters te meten, bijvoorbeeld de emissie-intensiteit bij ICP-AES, de excitatietemperatuur van het plasma, de ionendichtheid of de gastemperatuur, en andere.

Toepassing van interne standaardisatie om de precisie te verhogen is in het bijzonder effectief wanneer het monsterintroductiesysteem een signaal met veel ruis afgeeft, bijvoorbeeld voor hoge zoutconcentraties of introductie van vastestofoplossingen (slurry). De situatie is complexer voor de accuraatheid en de stabiliteit op lange termijn. Onder robuuste omstandigheden kan een enkele interne standaard worden gebruikt om te compenseren voor de veranderingen in de aerosolproductie en het transport. Voor veranderingen van de energieoverdracht moeten daarentegen verscheidene interne standaarden gebruikt worden. Onder niet-robuuste omstandigheden wordt het gebruik van interne standaardisatie ten slotte te complex.

Het is bekend dat de doelmatigheid van interne standaardisatie sterk afhankelijk is van de werkomstandigheden. De eerste vereiste voor optimale interne standaardisatie is robuustheid van het plasma. Dat kan worden verkregen door toepassing van hoog RF vermogen en lage stroomsnelheid van het draaggas. De verhouding $\text{Mg(II)}\text{-}280,270\text{ nm}/\text{Mg(I)}\text{-}285,213\text{ nm}$ wordt vaak gebruikt als een diagnostisch hulpmiddel voor de robuustheid van plasma.

Waarschijnlijk 85% van de significante interferenties treden op bij verstuuving door veranderingen in oppervlaktespanning, dichtheid en viscositeit. Dit zijn multiplicatieve interferenties. Als

vuistregel geldt dat wanneer het totaal vaste stof (total dissolved solids, TDS) hoger wordt dan 1000 ppm, veranderingen in oppervlaktespanning, dichtheid en viscositeit van invloed beginnen te worden op de distributie van de druppelgrootte, en dus op de helling van de analytische kalibratiekromme. Vanwege hun intermediaire energie worden de spectraallijnen van Y en Sc erkend als universele IS.

2.2. MATRIXEFFECTEN BIJ MASSASPECTROMETRIE MET INDUCTIEF GEKOPPELD PLASMA (ICP-MS)

In dit gedeelte worden de processen besproken die een bron van matrixeffecten kunnen zijn bij massaspectrometrie met inductief gekoppeld plasma (ICP-MS). Omdat de monsterintroductie en de plasmageneratie bij ICP-MS en ICP-OES gelijkaardig verlopen, gelden dezelfde matrixeffecten die hierboven besproken werden voor ICP-OES ook voor ICP-MS. In het kort komt het erop neer dat veranderingen in de aerosolkenmerken van invloed zijn op de distributie van de druppelgrootte van de aerosol, de efficiëntie van het aerosoltransport en de solventlading in het ICP, waardoor op hun beurt fundamentele eigenschappen van het ICP kunnen worden beïnvloed zoals de temperatuur. De omvang van deze veranderingen is afhankelijk van matrixeigenschappen van het monster, het ontwerp van het monsterintroductiesysteem en de gebruiksomstandigheden.

2.2.1. IONENTRANSPORT VAN HET ICP DOOR DE SAMPLING INTERFACE

Ionen van de ICP moeten doorheen een met drukverschil gepompte interface fysiek in de massaspectrometer geëxtraheerd worden. In dat proces kan er afzetting van vaste stof plaatsvinden op de sampler cone en de skimmer. Omdat de sampler cone en de skimmer met water worden gekoeld als bescherming tegen de hoge temperatuur van het plasma, kan de interface geleidelijk verstopt raken door zoutcondensatie op de punten ervan. Dat resulteert in een neerwaartse drift van het analietsignaal tot het signaal volledig onderdrukt wordt. De geometrie van de skimmer is eveneens van invloed op de omvang van matrixeffecten in ICP-MS. Zelfs het materiaal van de cone kan van invloed zijn. De diameter en de geometrie van de cones beïnvloeden in elk geval matrixeffecten door verandering van de totale ionflux die naar de ionenoptiek geëxtraheerd wordt, wat uiteindelijk bepalend is voor de mate van space charge (zie hieronder).

2.2.2. IONENTRANSPORT DOOR DE IONENOPTIEK NAAR DE DETECTOR VAN DE MASSASPECTROMETER

ICP-MS werkt uiteindelijk door detectie van ionen met een positieve lading. Hun isolatie van het plasma door de ionenoptiek resulteert in een positieve ionenstraal waarin aanzienlijke afstoting tussen gelijke ladingen (zogenaamde space charge-effecten, ruimteladingeffecten) kunnen optreden. Daardoor wordt de ionenstraal verbreed en neemt het aantal analietionen af dat de massa-analysator binnengaat. Dat leidt tot een algemeen verlies van ionentransmissie door de massaspectrometer. Dit gevoeligheidsverlies door space charge-effecten staat in omgekeerd verband met de kinetische energie van de ionen, met een positieve bias naar zware ionen. Daarom reageert ICP-MS over het algemeen beter op zware ionen dan op lichte ionen. Deze massabias wordt verklaard doordat alle ionen die door de opening van de sampler en de skimmer passeren, aan dezelfde versnelling worden blootgesteld door de supersonische expansie in het eerste vacuümstadium. Lichte ionen hebben dus een lagere kinetische energie dan zware ionen. Lichte ionen raken daarom gemakkelijker buiten de focus dan zware ionen en gaan eerder uit de ionenstraal verloren dan zware ionen.

2.3. REDUCTIE EN ELIMINATIE VAN MATRIXEFFECTEN

Omdat niet-spectrale interferenties in het algemeen schadelijk zijn voor de analytische resultaten van ICP-MS-analyse, zijn er verschillende technieken verkend en ontwikkeld om die effecten te verminderen. Deze technieken zijn onder meer voorbehandeling van het monster, alternatieve monsterintroductiesystemen, modificatie van de plasmafysica en -chemie, wijzigingen aan de sampling interface en de ionenoptiek, en het gebruik van verschillende kalibratiestrategieën met een correctie voor matrixeffecten. Geen enkele van deze technieken is echter feilloos. Bijvoorbeeld van analyse met isotopendilutie (isotope dilution, ID) is algemeen bekend dat het effectief is om instrumentendrift en matrixeffecten te corrigeren. Maar dit is beperkt tot elementen met ten minste twee isotopen die vrij zijn van spectrale interferenties, en het is tijdrovend en relatief duur. Aan de andere kant zijn relatief goedkope methoden zoals dilutie van het monster gevoelig voor contaminatie en leiden ze vaak tot lagere detectielimieten. Daarom wordt vaak een combinatie van technieken gebruikt om matrixeffecten effectief te elimineren of te corrigeren. Een daadwerkelijke verbetering van matrixeffecten is afhankelijk van de absolute concentraties van analieten en matrixelementen, hun chemie en hun fysieke eigenschappen.

2.3.1. VOORBEHANDELING VAN HET MONSTER

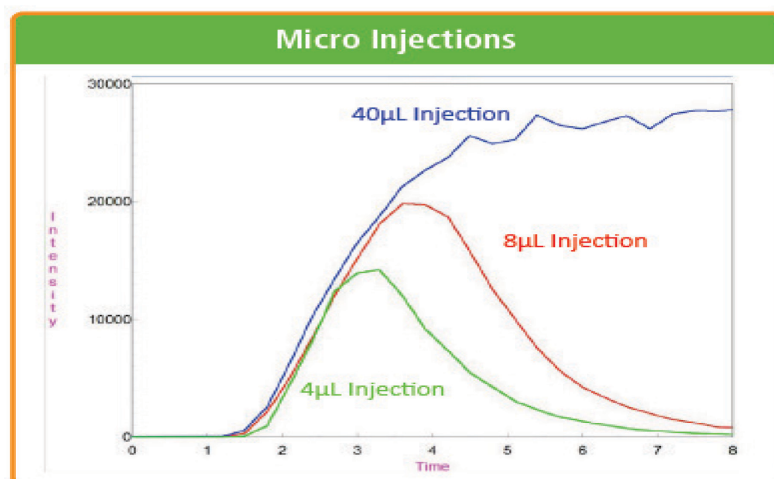
Matrixeffecten zijn afhankelijk van de absolute concentratie van de matrix en van de fysische en chemische eigenschappen van de matrixelementen en de analieten. Daarom kunnen technieken voor voorbehandeling van een monster waarbij de absolute concentratie van de matrix wordt verlaagd en/of een problematische matrix wordt verwijderd, zorgen voor een reductie, en mogelijk eliminatie, van matrixeffecten. Een veelgebruikte methode wanneer de detectielimiet geen problemen oplevert, is dilutie van het monster. Deze eenvoudige en kosteneffectieve techniek kan online en offline worden uitgevoerd. Hij zorgt niet alleen voor een vermindering van matrixeffecten maar ook van de instrumentendrift die kan optreden door geleidelijke verstopping van de verstuiverpunten en de sampling cones wanneer oplossingen met een hoog opgelost zout gehalte (total dissolved solids, TDS) worden geanalyseerd. Bijvoorbeeld zeewater met een hoog TDS-gehalte kan afzetting veroorzaken op de verstuiverpunten, de sampling cones en de ionenlenzen. Daardoor gaat het analietsignaal een neerwaartse drift vertonen als dit continu wordt geïntroduceerd.

Wanneer dilutie niet haalbaar is of als de residuele matrix nog altijd problemen oplevert (bijvoorbeeld voor meting van isotopenverhoudingen met hoge precisie), wordt meestal een chemische scheiding van de matrix van de analieten gebruikt. Het voornaamste minpunt van deze methode is echter dat de voorbehandelingsstap tijdrovend is en de mogelijkheden voor multi-elementen verloren gaan.

2.3.2. MONSTERINTRODUCTIESYSTEMEN

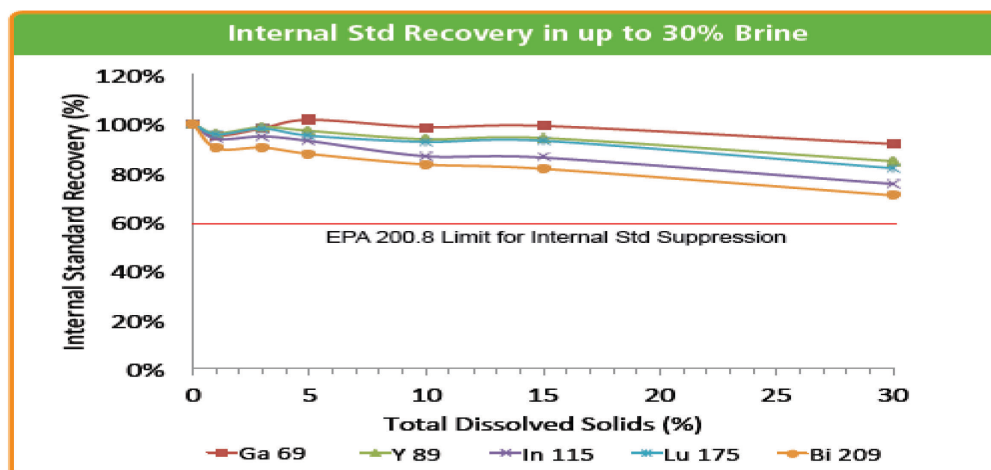
Stroominjectie (flow injection, FI), de injectie van discrete monstervolumes in een onsegmenteerde dragerstroom, kan zonder verstoppingsproblemen worden gebruikt voor de directe analyse van zeewater en andere oplossingen met een hoog TDS-gehalte. Bovendien is het FI-verdeelstuk een volledig gesloten systeem, zodat contaminatie minimaal blijft en automatisering praktisch is om de analysetijd te verminderen en de monsterdoorvoer te verhogen. Aan de andere kant kan de gevoeligheid eronder lijden als tegelijkertijd aanzienlijke dilutie plaatsvindt. Bovendien is een snel gegevensverwerkingssysteem vereist om het resulterende transiënte signaal vast te leggen, zodat over de piek 10 tot 20 aflezingen kunnen worden gemaakt. Ook is software nodig voor verwerking

van het transiënte signaal. FAST FIAS (Perkin Elmer) is een voorbeeld van een geautomatiseerd micro-injectiesysteem voor analyse van monsters met een hoog TDS-gehalte.



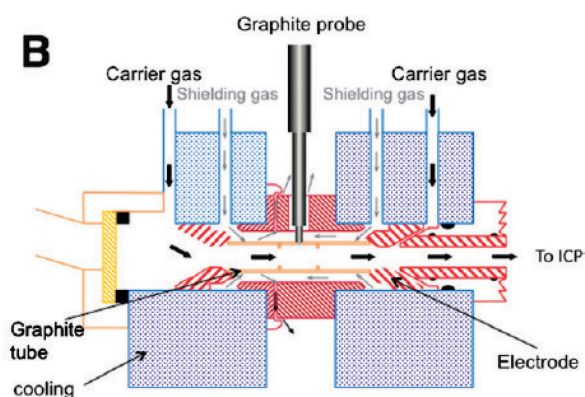
Figuur 4: Micro-injectieprofielen voor injecties van 4, 8 en 40 µL. Kleine (4 µL) snelle monsterinjecties met een korte residentietijd (3 sec.) in het plasma worden als transiënte signalen gemeten door het piekgebied te integreren.

De zoutophoping op de cones wordt beperkt omdat er alleen discrete injecties worden gemaakt in een drager die continu als spoelmiddel fungeert. De geobserveerde matrixonderdrukking is minimaal, zelfs bij analyse van monsters met hoge TDS. Afhankelijk van het verdeelstuk kan meer of minder dilutie automatisch worden uitgevoerd in het proces.



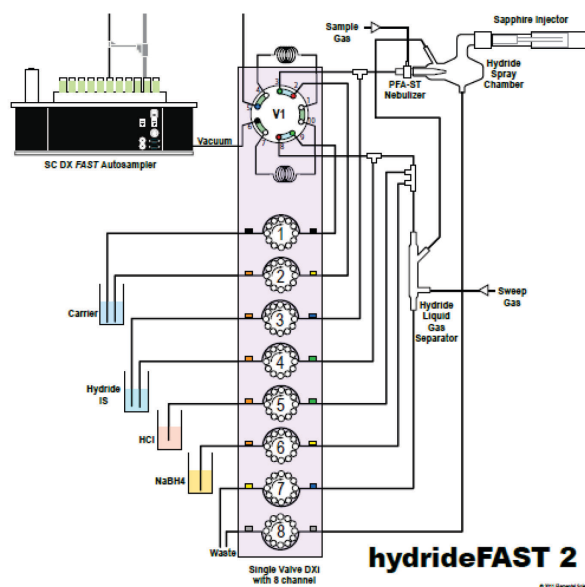
Figuur 5: Herstel van interne standaard voor 125 ms-injecties van oplossingen met een TDS-bereik van 0 tot 30%. Er wordt minimale matrixonderdrukking waargenomen, zelfs bij 30% pek, en alle oplossingen halen de limiet van EPA 200.8 voor herstel van de interne standaard.

Het is het waard op te merken dat sommige alternatieve technieken voor introductie van het monster inherent een scheiding toelaten van de analieten van de matrix. Bijvoorbeeld een elektrothermische verdampers (electrothermal vaporiser, ETV) is een thermochemische reactor waarvan het temperatuurprogramma kan worden geoptimaliseerd om analieten afzonderlijk van de matrix af te geven. De matrix wordt gewoonlijk verast en geëvacueerd voordat de analieten worden geëvaporiseerd.



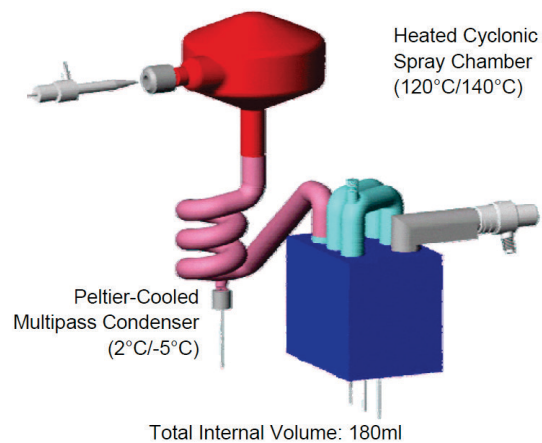
Figuur6: Typisch stroomschema (end-on-stroomsysteem) voor koppeling van een ETV-toestel aan een ICP-instrument.

Een analiet-matrixscheiding kan ook worden uitgevoerd door de selectieve chemische transformatie van de analiet in een volatiele damp met behulp van een borohydride reagens of door UV fotochemisch geïnduceerde volatiliserende. Dit wordt meestal gedaan voor de determinatie van de hydridevormende elementen (en Hg).



Figuur 7: Diagram van een hydrideFAST 2-systeem met twee monsterlussen voor snelle hydridegeneratie en gelijktijdige verstuiving van vloeibare monsters.

De inbreng van een desolvatatiesysteem tussen de verstuiverkamer en de toorts kan ook voor een vermindering van matrixeffecten zorgen. Bovendien kan een desolvatatiesysteem worden gebruikt om organische solvents te verwijderen, met als resultaat eliminatie van de signaalversterking of koeffecten van het plasma die geassocieerd kunnen worden met deze matrices. Een voorbeeld van een hoogefficiënt monsterinleidingsysteem dat is voorzien van een hoogzuiver PFA Teflon stroompad is Apex (Elemental Scientific). De gevoeligheid kan verbeterd worden door stikstof toe te voegen, en een hulpmiddel voor desolvatie van teflonmembranen kan gebruikt worden om de signaalstabiliteit van de matrices met hoog geïssolveerde vaste stoffen te verbeteren.



Figuur 8: Schematisch overzicht van het hoogefficiënte Apex monsterinleidingsysteem (Elemental Scientific).

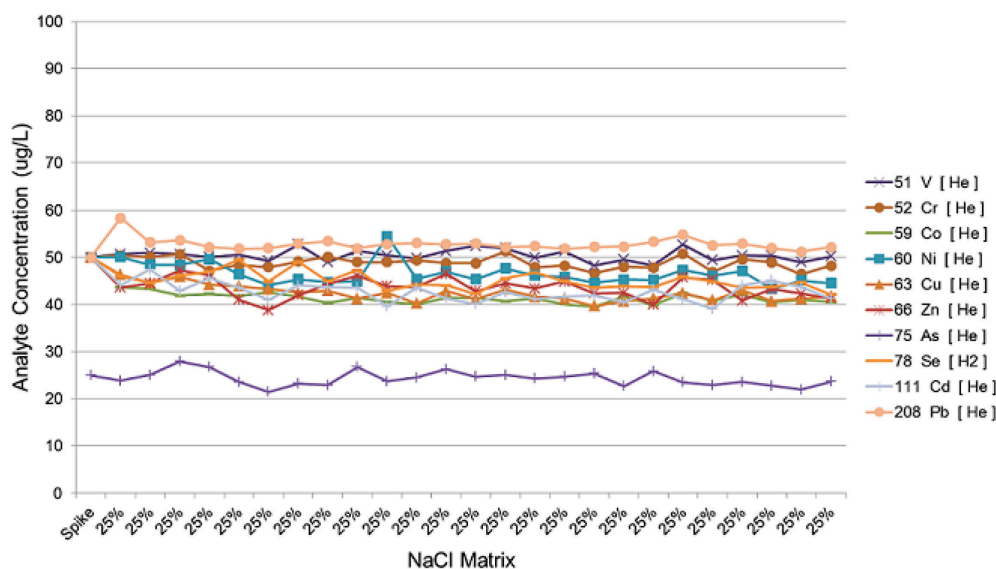
Aerosoldilutie wordt ook gebruikt om het bereik te vergroten van de typen monsters die kunnen worden gemeten, en om de signaalveranderingen en fouten in verband met matrixonderdrukking te verminderen. In dit geval wordt een extra argongasstroom toegevoegd tussen de verstuiverkamer en de toorts. De gasstroom van de verstuiver wordt verlaagd om de efficiëntie van de verstuiver te verminderen, en de gasstroom met argondilutie wordt verhoogd zodat de totale draaggasstroom in de toorts constant blijft.



Figuur 9: Gaspoort voor aerosoldilutie op verstuiverkamer (UHMI-dilutiesysteem, Agilent)

De geaspireerde monsteroplossing kan maximaal 2,5% TDS bevatten, maar omdat de kwantiteit van de aerosolproductie sterk is afgenomen, wordt het plasma niet overladen door de extra monstrematrix. Een verminderd aerosoltransport van het monster betekent ook dat minder solvent en waterdamp naar het plasma worden gedragen. Omdat er minder water moet worden gedissocieerd, is het plasma heter en dus robuuster. Daardoor kan het plasma de monstrematrix gemakkelijker decomponeren en blijft er meer energie over voor analietionisatie, waardoor de intensiteit van het analietsignaal minder wordt beïnvloed door veranderingen in de matrix. Dankzij deze hogere robuustheid is het mogelijk om met ICP-MS-systemen zeer hoge en variabele matrixmonsters routinematig en accuraat te verwerken.

Het praktische voordeel van de verminderde signaalonderdrukking door aerosoldilutie is dat de correctie van de interne standaard er veel accurater door wordt. Variabele monstrematrices kunnen dus accuraat gemeten worden tegen een eenvoudige waterige kalibratie. Met Ultra High Matrix Introduction (UHMI, Agilent) zijn bijkomende dilutiefactoren van 50x en 100x haalbaar. Door de hogere dilutie met UHMI wordt het mogelijk om met ICP-MS monsters te meten die vroeger niet direct konden worden gemeten met ICP-MS (bijvoorbeeld ongediluteerd zeewater, pekeloplossingen - ongeveer 25% NaCl). Dit wordt getoond in Figuur 10.



Figuur 10: Langetermijnstabiliteit in matrix met 25% NaCl met gebruik van UHMI.

In deze gegevensset werden monsters met een matrix van 25% NaCl herhaaldelijk gemeten, afwisselend tussen monsters met en zonder een multi-elementspike. Getoond wordt het analietherstel in de gespikeerde monsters, gekalibreerd tegen eenvoudige waterige standaarden (geen NaCl-matrix). Het eerste punt geeft de werkelijke concentratie van de spike aan (50 ug/l (ppb) voor de meeste elementen, 25 ug/l voor As). Niet alleen zijn de resultaten accuraat (dicht bij de werkelijke spikeconcentratie), de gegevens zijn ook consistent over de gehele sequentie van de monsters met een analysetijd van ongeveer 4 uur (in totaal 50 NaCl-matrixmonsters). Voorts zijn de detectielimieten van de ICP-MS bij een dilutiefactor van 100x typisch nog steeds ongeveer een factor 10 lager dan de niveaus die met ICP-OES worden bereikt.

2.3.3. KALIBRATIESTRATEGIEËN

Hoewel kalibratiestrategieën matrixeffecten niet elimineren, kunnen ze die effectief compenseren als het analietsignaal niet volledig onderdrukt is. Ze worden dus algemeen toegepast om matrixeffecten te corrigeren in kwantitatieve analyse met ICP-MS.

→ Interne standaardisatie

De meest gebruikte kalibratiestrategie voor routinematige analyse is interne standaardisatie. Bij deze techniek wordt een gelijke hoeveelheid van een interne standaard (die niet in het oorspronkelijk monster aanwezig is) aan alle standaarden, monsters en blanco's toegevoegd. Met behulp van de verhouding tussen de intensiteit van het analietsignaal en de interne standaard kan dan een kalibratiekromme worden opgesteld. Idealiter heeft de interne standaard dezelfde massa, hetzelfde eerste ionisatiepotentiaal (ten minste voor analieten met hoog eerste ionisatiepotentiaal) en hetzelfde chemische gedrag als de analiet. Wanneer space charge-effecten domineren, kan het voldoende zijn een interne standaard te gebruiken met dezelfde massa als de analiet. In een onderzoek naar 51 elementen en elke mogelijke combinatie van analiet/interne standaard tussen hen, werd aangetoond dat overeenkomende massa het belangrijkste was van alle onderzochte chemische en fysische eigenschappen (massa, eerste ionisatiepotentiaal, tweede ionisatiepotentiaal, enthalpie, vrije energie, entropie, elektronegativiteit, ionenmobiliteit, en lading

in oplossing). Er waren echter enkele uitzonderingen. Als organische verbindingen aanwezig waren, leek de correctie door interne standaardisatie ook af te hangen van de nabijheid van het tweede ionisatiepotentiaal tussen de analiet en de interne standaard. In elk geval geldt dat als de interne standaard zodanig wordt geselecteerd dat hij zich gedraagt zoals de analiet, hij dezelfde onderdrukking of versterking ondergaat als de analiet. In dat geval zal de verhouding tussen het signaal van de analiet en de interne standaard onafhankelijk zijn van matrixeffecten. Bovendien kan een juist geselecteerde interne standaard ook de instrumentendrift corrigeren die optreedt door geleidelijke verstopping van de cones en ruis effecten.

Omdat ICP-MS echter een multi-elementtechniek is, is het praktisch onmogelijk om een interne standaard te kiezen die matrixeffecten corrigeert bij alle elementen over een breed massabereik tijdens multi-elementanalyse. Daarom wordt gewoonlijk meer dan één interne standaard gebruikt om matrixeffecten te compenseren. In sommige gevallen kan een combinatie van interne standaarden per analiet zelfs nog effectiever zijn. Bijvoorbeeld interne standaardisatie met zowel ^{191}Ir als ^{197}Au leverde een betere compensatie op van het Pt-sigitaal voor drift en veranderingen in de zuurconcentratie, RF-vermogen en opnamesnelheid van het monster dan gebruik van een van beide afzonderlijk.

→ **Matrix-matched externe kalibratie**

Een andere kalibratiestrategie om matrixeffecten te corrigeren, is externe kalibratie met matrix-matched standaarden als de matrix niet te complex is en in-house gesimuleerd kan worden. In feite is er met deze strategie geen scheiding nodig van de matrix en de analiet. Daardoor wordt de monsterdoorvoer verhoogd omdat een voorbehandelingsstap van het monster (waarbij ook verlies van analiet en contaminatie kunnen optreden) onnodig wordt gemaakt. Deze methode wordt in zijn toepassing echter beperkt door de complexiteit van de meeste milieumatrices, die aanzienlijk kunnen variëren. Bij toepassen van een zuur destructie, wordt aanbevolen om de externe kalibratie standaarden aan te maken in eenzelfde zuur samenstelling als gebruikt voor de destructie.

→ **Standaardadditie**

Als de matrix zo complex is dat externe kalibratie met matrix-matched standaarden en interne standaardisatie niet effectief zijn, vormt standaardadditie een robuuste strategie om matrixeffecten te compenseren. Bij deze methode wordt een bekende en steeds toenemende hoeveelheid analiet toegevoegd aan substalen van het monster. Vervolgens wordt het analietsigitaal in een grafiek uitgezet als functie van de hoeveelheid toegevoegde analiet. Het snijpunt van de lijn met de x-as komt overeen met de hoeveelheid in het niet-gespikete monster. Hoewel deze kalibratiestrategie meestal offline wordt uitgevoerd, kan hij ook online met FI worden toegepast.

Hoewel standaardadditie geen correctie biedt voor instrumentendrift, heeft het als voordeel dat het multiplicatieve matrixeffecten corrigeert die kunnen ontstaan door veranderingen in de verstuiverefficiëntie, omdat de spike en het monster in dezelfde mate aan hetzelfde effect worden blootgesteld. Als drift wordt waargenomen, kan die met bracketing worden beperkt. Daarbij wordt het gespikete monster voor en na de niet-gespikete monsters gemeten. Dit gaat wel ten koste van de analysetijd. Alternatief kunnen standaardadditie en interne standaardisatie beide simultaan worden gebruikt om matrixeffecten en drift te corrigeren.

→ Isotopendilutie

De meest robuuste strategie voor het corrigeren van drift en matrixeffecten is isotopendilutie. Daarbij wordt het monster gespiket met een verrijkte isotoop van elke analiet. Deze kalibratiestrategie vormt een ideale interne standaardisatie omdat de analiet als zijn eigen interne standaard fungeert. Deze zeer effectieve methode wordt echter beperkt door het feit dat een goede isotopische uitbalancering moet worden bereikt tussen de verrijkte isotoop en het monster, en dat er voor elke analiet ten minste twee isotopen nodig zijn die vrij zijn van spectrale interferentie.

2.4. CONCLUSIE

Het is duidelijk dat voor de meeste toepassingen een combinatie van technieken vereist is om accurate resultaten te verkrijgen. Dit is niet verrassend omdat matrixeffecten afhankelijk zijn van de matrix, de analiet, het concentratieniveau van de analiet en de relatieve concentratie van de matrix. Bovendien zijn ze afhankelijk van de gebruiksomstandigheden van het ICP-OES/ICP-MS-systeem, inclusief het type monsterinductiesysteem en de configuratie van het instrument. Vanwege deze complexiteit bestaat er geen enkelvoudige methode om matrixeffecten te elimineren. Tegenwoordig wordt het gebruik van interne standaarden echter algemeen toegepast.

HOOFDSTUK 3. ENQUÊTERING VAN DE ERKENDE LABORATORIA

3.1. GRENZEN VAN INTERNE STANDAARDEN

Een enquête formulier werd naar de erkende laboratoria toegestuurd, waarbij werd gevraagd naar de terugvindingsgrenzen van interne standaarden gebruikt voor het ondervangen van niet spectrale interferenties. De grenzen van terugvinding van interne standaarden gebruikt door erkende laboratoria is hieronder samengevat.

	Interne standaarden	Range recovery %
ICP-AES	Rh	85-115
	Rh, Y	60-110
	Y	60-115
ICP-MS	In, Sc, Tb	70-110
	Rh, Sc, Lu	70-130
	Ga, Sc, In, Re	50-165
	In, Re, Ge, Rh	60-115
	Rh	70-130

In de huidige CMA/WAC methodes wordt enkel het gebruik van interne standaarden beschreven, maar worden geen grenzen voor de terugvinding vooropgesteld.

- ISO 11885:2007 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)
- ISO 17294-1: 2004 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines
- ISO 17294-2: 2003 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 2: Determination of 62 elements

In EPA standaarden wordt het volgende vermeld i.v.m. het gebruik van interne standaarden.

- EPA METHOD 200.8 DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN WATERS AND WASTES BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA - MASS SPECTROMETRY (1994)

The absolute response of any one internal standard must not deviate more than 60-125% of the original response in the calibration blank. If deviations greater than these are observed, flush the instrument with the rinse blank and monitor the responses in the calibration blank. If the responses of the internal standards are now within the limit, take a fresh aliquot of the sample, dilute by a further factor of two, add the internal standards and reanalyse.

- EPA METHOD 6020A INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY (February 2007)

The intensities of all internal standards must be monitored for every analysis. If the intensity of any internal standard in a sample falls **below 70%** of the intensity of that internal standard in the initial calibration standard, a significant matrix effect must be suspected.

- EPA METHOD 6020B INDUCTIVELY COUPLED PLASMA—MASS SPECTROMETRY (October 2012)

Dissolved solid levels below 0.2% (2,000 mg/L) have been currently recommended (Ref. 10) to minimize solid deposition, although currently-available ICP-MS systems may be able to tolerate much higher levels. An internal standard can be used to correct for physical interferences, if it is carefully matched to the analyte so that the two elements are similarly affected by matrix changes (Ref.11). When intolerable physical interferences are present in a sample, a significant suppression of the internal standard signals (to **less than 30%** of the signals in the calibrations standard) will be observed. Dilution of the sample five-fold (i.e., dilute one part sample with four parts diluent [1:5 = 1+4]) will usually eliminate the problem.

In ICP-MS procedures wordt wel als code van goede praktijk voorgeschreven dat het gehalte aan opgeloste bestanddelen < 0,2 % moet zijn (< 2 g/l).

3.2. BESLUIT ENQUÊTE EN VOORSTEL VAN AANPAK

De resultaten van de enquête werden besproken op de werkgroep OVAM partim anorganische (d.d. 26/06/2014). Op basis van dit overleg werd voorgesteld om een proefronde te organiseren op synthetische monsters.

Het doel van de proefronde is tweeledig:

- a) enerzijds voorstellen van bepalingsgrenzen afleiden voor de bepaling van elementen in eluaten en
- b) anderzijds om de invloed van de matrix op de bepaling procedureel te ondervangen.

Volgende methodiek voor de analyse van eluaten werd afgesproken:

- geen verdunning.
- Conservering : 1 % HNO₃
- Interne standaarden: eigen aan laboratorium, echter indien > 30 % afwijking, verdunnen
- Matrix synthetisch eluaat

Voor het afleiden van de bepalingsgrens werd gevraagd om het monster in 5-voud te analyseren, waarbij telkens een nieuwe kalibratielijn werd opgesteld (dit kan zowel op eenzelfde dag als over verschillende dagen worden gespreid).

Volgende gegevens dienden te worden gerapporteerd:

- Concentratie aan elementen (gecorrigeerd voor interne standaard)
- Terugvinding(en) van de interne standaard(en)
- Type toestel

HOOFDSTUK 4. SAMENSTELLING VAN SYNTHETISCH ELUAAT

4.1. INLEIDING

In de CMA procedure wordt de aantoonbaarheidsgrens (AG) geoperationaliseerd als 3 maal de standaardafwijking op laag niveau en dit onder intra-reproduceerbaarheidscondities. De bepalingsgrens (BG) wordt op dezelfde manier geschat, doch op basis van 6 maal de standaardafwijking.

In VLAREM II, art 1.1.2 worden volgende definities gegeven (Toegevoegd bij art. 33, 6°, a), 2), B.VI.Reg 19 september 2008, B.S. 27 januari 2009.):

« *aantoonbaarheidsgrens* »: de kleinste hoeveelheid stof of laagste concentratie van de component in het monster waarvan de aanwezigheid nog kan worden vastgesteld.

« *bepalingsgrens* »: de kleinste hoeveelheid stof of laagste concentratie van de component in het monster die met de analysemethode nog gekwantificeerd kan worden.

« *rapportagegrens* »: de waarde beneden welke een component als niet kwantificeerbaar ('<') wordt gerapporteerd, deze bedraagt minimaal de bepalingsgrens

In het CMA worden drie benaderingen beschreven voor het afleiden van deze prestatiekenmerken, nl. meervoudige analyse van een praktijkmonster met gehalte nabij de aantoonbaarheidsgrens, duplo-analyse van verschillende praktijkmonsters met gehalte nabij de aantoonbaarheidsgrens en analyse van verschillende praktijkmonsters met gehalte nabij de aantoonbaarheidsgrens

Als algemene regel geldt dat de monsters zoveel mogelijk representatief moeten zijn voor het toepassingsgebied (of het deelgebied). In de verzameling validatiemonsters moeten dus de meest voorkomende matrices vertegenwoordigd zijn, op basis van inzicht in de relatieve aandelen van de verschillende monsters in de monsterstroom van het laboratorium. In het CMA wordt voorgesteld om minstens 5 verschillende monsters te analyseren onder intra-reproduceerbaarheidscondities (op verschillende dagen, met weerspiegeling van typische laboratoriumomstandigheden qua uitvoerende analisten, kalibratie,...).

Teneinde de variabiliteit in functie van analysecondities, aard van het monster en dergelijke mee in rekening te brengen, wordt de uiteindelijke aantoonbaarheids- en bepalingsgrens van de analysemethode gelijkgesteld aan de hoogste van de voor de verschillende monsters bekomen waarden.

Dit impliceert dat aantoonbaarheids- en bepalingsgrenzen afhankelijk zijn van het type monster dat werd gebruikt (of beter een uniek kenmerk is van elk individueel monster) en bijgevolg enkel het definiëren van een eenduidige matrix van het type monster waarop de AG/BG werd afgeleid kan leiden tot het onderling vergelijken van aantoonbaarheids- en bepalingsgrenzen tussen verschillende laboratoria en/of het aftoetsen of het laboratorium voldoet aan de wettelijk vastgelegde rapportage-eisen.

Om deze reden werd voorgesteld om synthetische matrix monsters aan te maken voor het afleiden van de bepalingsgrenzen.

4.2. SYNTHETISCH ELUAAT

Voor de typische matrix van een eluaat werden data van geleidbaarheid opgevraagd aan de erkende laboratoria enerzijds en data afkomstig uit AP04 (Nederland) gebruikt anderzijds.

4.2.1. GELEIDBAARHEID MONSTERS

In het kader van eluaat analyses (o.a. eenstapsschudtest) werd aan de laboratoria bijkomende informatie gevraagd over de mogelijke zoutbelasting van eluaat monsters. Gezien de (verhoogde) zoutbelasting voornamelijk verwacht wordt bij uitlogen van "afvalstoffen", werd hierbij naar de resultaten van geleidbaarheid gevraagd van eluaten afkomstig van CMA/2/II/A.12 en CMA/2/II/A.9.1 - 9.5.

Gespreid over 4 laboratoria werden 11900 resultaten ontvangen met volgende kenmerken.

Ec (25°C)	labo 1	labo 2	labo 3	labo 4	Alle data
Minimum	15	0	123	38	0
10 percentiel	110	59	376	243	65
Mediaan	409	220	1180	1854	260
90 percentiel	2230	2200	4311	6920	2600
95 percentiel	2794	3600	8621	10372	4200
99 percentiel	5352	9500	39875	30715	30715
Maximum	11790	120000	69000	45462	120000
aantal	574	10240	530	568	11912

4.2.2. APO4 MATRIX II

In het kader van het Nederlandse accreditatieprogramma voor keuring van partijen grond, bouwstoffen en korrelvormige afvalstoffen worden synthetische eluaten met onderstaande samenstelling (de validatiematrix) van 1000 µS/cm (matrix I) en 20000 µS/cm (matrix II) na additie van de te onderzoeken stoffen op het juiste concentratieniveau voorgesteld.^a

Tabel 2: Samenstelling synthetische eluaten

matrixchemicali ën (watervrij) in mg/l	Matrix I alle analyten *	matrix I calcium	matrix II alle analyten *	matrix II calcium	matrix II cyanide	matrix II chloride, fluoride, sulfaat, bromide
calciumchloride	117		2230		2230	
natriumchloride	382	382	4400	4400	4400	
kaliumchloride			5600	5600	5600	
natriumnitraat			136	136		136
natriumacetaat			664	664	664	664

* m.u.v. de in de tabel genoemde analyten.

In de prestatie-eisen wordt vervolgens een terugvinding van de elementen tussen 80-110 % vooropgesteld in matrix I en tussen 65 – 120% vooropgesteld in matrix II.

^a Accreditatieprogramma voor keuring van partijen grond, bouwstoffen en korrelvormige afvalstoffen, Versie 8, 03-10-2013 Onderdeel Analyse van eluaten (AP04-E)

Indien mogelijk mag het laboratorium gebruik maken van interne standaard(en) om grove fouten in de verrichting op te sporen. Voorwaarde aan het gebruik van interne standaard(en):

- De interne standaard dient in een vroeg stadium (aan het monster of extract van monster) te worden toegevoegd, zodat deze de hele verrichting doorloopt.
- De interne standaard dient representatief te zijn voor de te bepalen analyten.
- Een interne standaard wordt toegepast wanneer de verrichting dit toelaat.

Een meetwaarde mag alleen voor een interne standaard worden gecorrigeerd, indien dit in de gedefinieerde verrichting is beschreven. De instelling dient in een validatie-onderzoek vast te stellen aan welke grenswaarde de interne standaard moet voldoen en dat deze in redelijke verhouding staat met de in het prestatieblad vermelde gegevens van de desbetreffende verrichting.

De geëiste aantoonbaarheidsgrenzen zijn het laagst voor het eluaat van bouwstof vormgegeven en zijn hieronder samengevat.

AG _{eis}	Pb	Cd	Zn	Ni	As	Cr	Cu	Hg	Mo	Ba	Sn	Co	Sb	Se	V
µg/l	10	0.1	20	5	5	10	5	0.04	1	60	3	3	0.4	0.7	20

4.2.3. SYNTHETISCH ELUAAT

Voor de aanmaak van synthetisch eluaten werden volgende matrices aangemaakt:

- matrix 1 : synthetisch “mediaan” geleidbaarheid ($\Rightarrow 2000 \mu\text{S/cm}$)
- matrix 2 : synthetisch “mediaan” geleidbaarheid (AP04 / 10) ($\Rightarrow 2000 \mu\text{S/cm}$)
- matrix 3 : synthetisch “95 percentiel” geleidbaarheid
- matrix 4 : synthetisch “99 percentiel” geleidbaarheid (AP04) ($\Rightarrow 20000 \mu\text{S/cm}$)

		1	2	3	4
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
natriumchloride	NaCl	750	440	2500	4400
calciumchloride	CaCl ₂	250	223		2230
kaliumchloride	KCl		560		5600
natriumnitraat	NaNO ₃		13,6		136
natriumacetaat	NaOAc		66,4		664
magnesiumsulfaat	MgSO ₄			2500	
	TDS (mg/l)	1000	1303	5000	13030

HOOFDSTUK 5. PROEFRONDE ELUAAT

5.1. OVERZICHT RELEVANTE CONCENTRATIE-NIVEAUS WETGEVING

In CMA 6/A worden volgende rapportagegrens-eisen vooropgesteld,

- CMA/2/II/A.12 Uitloging van anorganische componenten uit granulaire materialen en slib met de enkelvoudige schudtest
- CMA/2/II/A.9.1 Uitloging van anorganische componenten met de kolomproef voor bouwstof
- CMA/2/II/A.19 Uitloging van anorganische componenten uit uitgegraven bodem met de enkelvoudige schudproef

CMA/2/II/A.12					
Parameter	mg/kg ds bij L/S 10	Normw	1/5 norm	1/2 norm	RG
	mg/kg	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Arseen	0,15	50	10	25	15
Barium	4	2000	400	1000	400
Lood	0,2	50	10	25	20
Cadmium	0,015	4	0,8	2	1,5
chromium	0,1	50	10	25	10
Koper	0,4	200	40	100	40
Nikkel	0,1	40	8	20	10
Kwik	0,005	1	0,2	0,5	0,5
Zink	0,5	400	80	200	50
Molybdeen	0,15	50	10	25	15
Antimoon	0,03	6	1,2	3	3
Seleen	0,05	10	2	5	5

CMA/2/II/A.9.1					
Parameter	mg/kg ds bij L/S 10	Normw	1/5 norm	1/2 norm	RG
	mg/kg	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Arseen	0,8	80	16	40	15
Barium					
Lood	1,3	130	26	65	20
Cadmium	0,03	3	0,6	1,5	1,5
chromium	0,5	50	10	25	10
Koper	0,5	50	10	25	10

CMA/2/II/A.9.1					
Parameter	mg/kg ds bij L/S 10	Normw	1/5 norm	1/2 norm	RG
Nikkel	0,75	75	15	37,5	10
Kwik	0,02	2	0,4	1	0,5
Zink	2,8	280	56	140	50
Molybdeen					
Antimoon					
Seleen					

CMA/2/II/A.19					
Parameter	mg/kg ds bij L/S 10	Normw	1/5 norm	1/2 norm	RG
	mg/kg	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Arseen	0,2	20	4	10	10
Barium					
Lood	0,4	40	8	20	10
Cadmium	0,015	1,5	0,3	0,75	0,75
chrom	0,1	10	2	5	5
Koper	0,2	20	4	10	10
Nikkel	0,4	40	8	20	10
Kwik	0,003	0,3	0,06	0,15	0,15
Zink	0,7	70	14	35	20
Molybdeen					
Antimoon					
Seleen					

Volgende concentratieniveau's zijn van belang in het kader van uitloogbaarheid:

	CMA rapportagegrens	VLAREMA bijlage 2.3.2.B VLAREM II Artikel 5.2.4.1.7. §4	VLAREMA voorstel
	µg/l	µg/l	µg/l
As	15	50	80
Cd	1,5	3	3
Cr	10	50	260
Cu	10	50	80
Hg	0.5	1	
Pb	20	50	130
Ni	10	40	75
Zn	50	280	280
Sb	3	6	100
Ba	400	2000	2000
Mo	15	50	5500

V		80	250
Co		20	50
Se	5	10	200
Sn			100

BIJLAGE 2.3.2.B VOORWAARDEN VOOR GEBRUIK ALS NIET-VORMGEGEVEN BOUWSTOF

5.2. SAMENSTELLING ELUAAT MONSTERS PROEFRONDE

In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de concentraties aan spoor en matrix elementen voor de 7 aangemaakte eluaatmonsters.

				in 1 % HNO ₃	in 1 % HNO ₃	in 1 % HNO ₃	in 1 % HNO ₃	in 1 % HNO ₃	in 1 % HNO ₃	in 1 % HNO ₃
				eluaat 1	eluaat 2	eluaat 3	eluaat 4	eluaat 5	eluaat 6	eluaat 7
	CMA	VLAREMA bijlage 2.3.2.B	VLAREMA voorstel	ICP-AES	ICP-MS	matrix II APO4	matrix II/10 APO4	matrix	matrix II APO4	matrix II APO4
	BG	norm	voorstel	BG	BG	norm		norm VLAREMA	BG*2 (eluaat 1)	BG*2 (eluaat 2)
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
As	15	80	80	12,5	5	50	50	50	25	10
Cd	1,5	3	3	2,5	1	5	5	5	5	2
Cr	10	50	260	12,5	5	50	50	50	25	10
Cu	10	50	80	12,5	5	50	50	50	25	10
Hg										0
Pb	20	130	130	25	5	50	50	50	50	10
Ni	10	75	75	12,5	5	50	50	50	25	10
Zn	50	280	280	25	5	50	50	50	50	10
Sb	3	10	100	2,5	1	5	5	5	5	2
Ba	400	160	2000	25	5	50	50	50	50	10
										0
Mo	15	20	5500	12,5	5	50	50	50	25	10
V		80	250	12,5	5	50	50	50	25	10
Co		20	50	2,5	5	50	50	50	5	10
Se	5	4	200	2,5	1	5	5	5	5	2
Sn			100	25	5	50	50	50	50	10
				mg/l	mg/l	mg/l	mg/l		mg/l	mg/l
		natriumchloride	NaCl	750	750	4400	440	2500	4400	4400
		calciumchloride	CaCl ₂	250	250	2230	223		2230	2230
		kaliumchloride	KCl			5600	560		5600	5600
		natriumnitraat	NaNO ₃			136	13,6		136	136
		natriumacetaat	NaOAc			664	66,4		664	664
		magnesiumsulfaat	MgSO ₄					2500		
		TDS (mg/l)		1000	1000	13030	1303	5000	13030	13030

De samenstelling en het doel van de proefronde monsters zijn:

- eluaat 1: afleiden bepalingsgrens ICP-AES, 5 maal analyseren, telkens na opstellen nieuwe kalibratielijns (op één of verschillende dagen)
- eluaat 2: afleiden bepalingsgrens ICP-MS, 5 maal analyseren, telkens na opstellen nieuwe kalibratielijns (op één of verschillende dagen)
- eluaat 3: invloed matrix - non spectrale interferenties van "99 percentiel matrix" voor bepaling van elementen rond de normwaarde
- eluaat 4: invloed matrix - non spectrale interferenties van "mediaan matrix" voor bepaling van elementen rond de normwaarde
- eluaat 5: invloed matrix - non spectrale interferenties van "95 percentiel matrix" voor bepaling van elementen rond de normwaarde
- eluaat 6: invloed matrix - non spectrale interferenties van "99 percentiel matrix" voor bepaling van elementen rond concentratieniveau 2 * bepalingsgrens
- eluaat 7: invloed matrix - non spectrale interferenties van "99 percentiel matrix" voor bepaling van elementen rond concentratieniveau bepalingsgrens

5.3. VERWERKING DATA VAN DE PROEFRONDE

5.3.1. INSTRUMENTATIE

Volgende laboratoria hebben deelgenomen aan de proefronde: PIH, Servaco, ECCA, Envirocontrol, SGS, AL west, Indaver, Alcontrol, VITO

Volgende instrumenten werden ingezet:

ICP-AES	ICP-MS
Perkin Elmer Optima 8300	PerkinElmer NexION 300s
agilent ICPAES 720	Thermo Electron ICP-MS Series II
thermo Intrepid II	ICPMS DRC II Perkin Elmer
Agilent 700 Series	Varian 820 MS
iCAP 6000 Series Thermo	ICPMS (Agilent 7700)
Agilent ICP-AES 730-ES	Perkin Elmer DRC-e
Thermo ICAP	Perkin Elmer Nexion 300

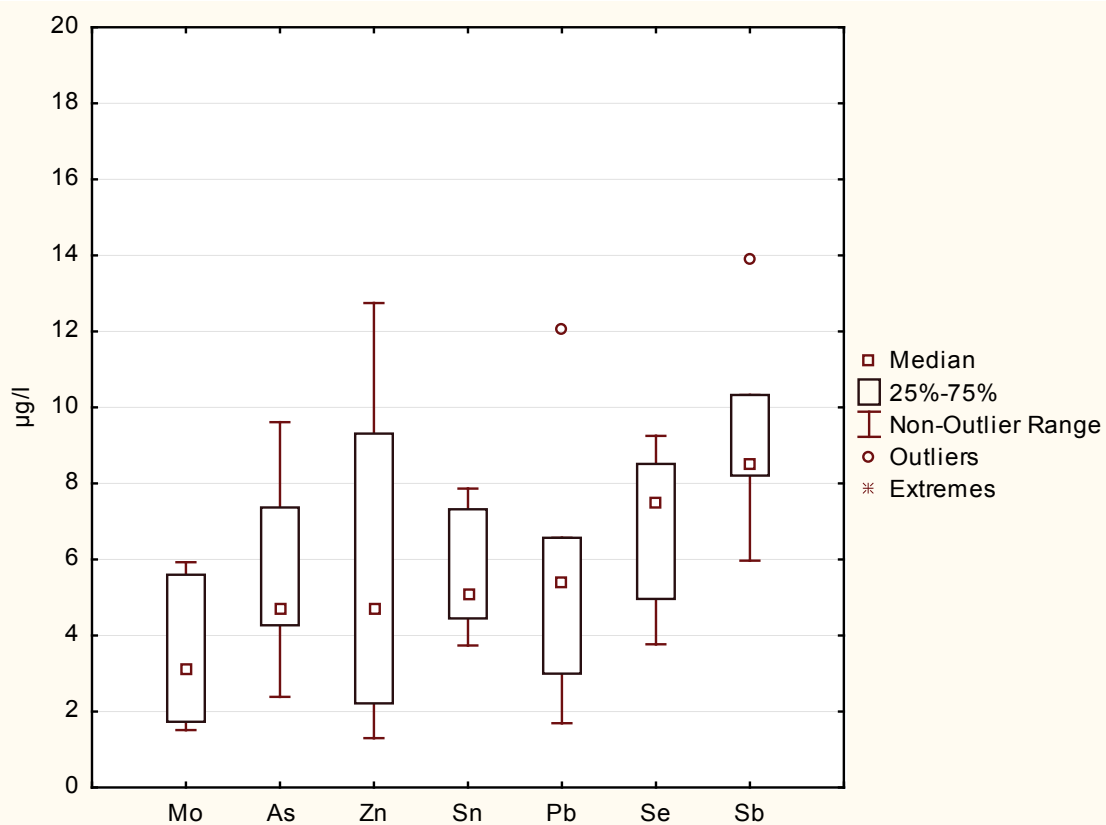
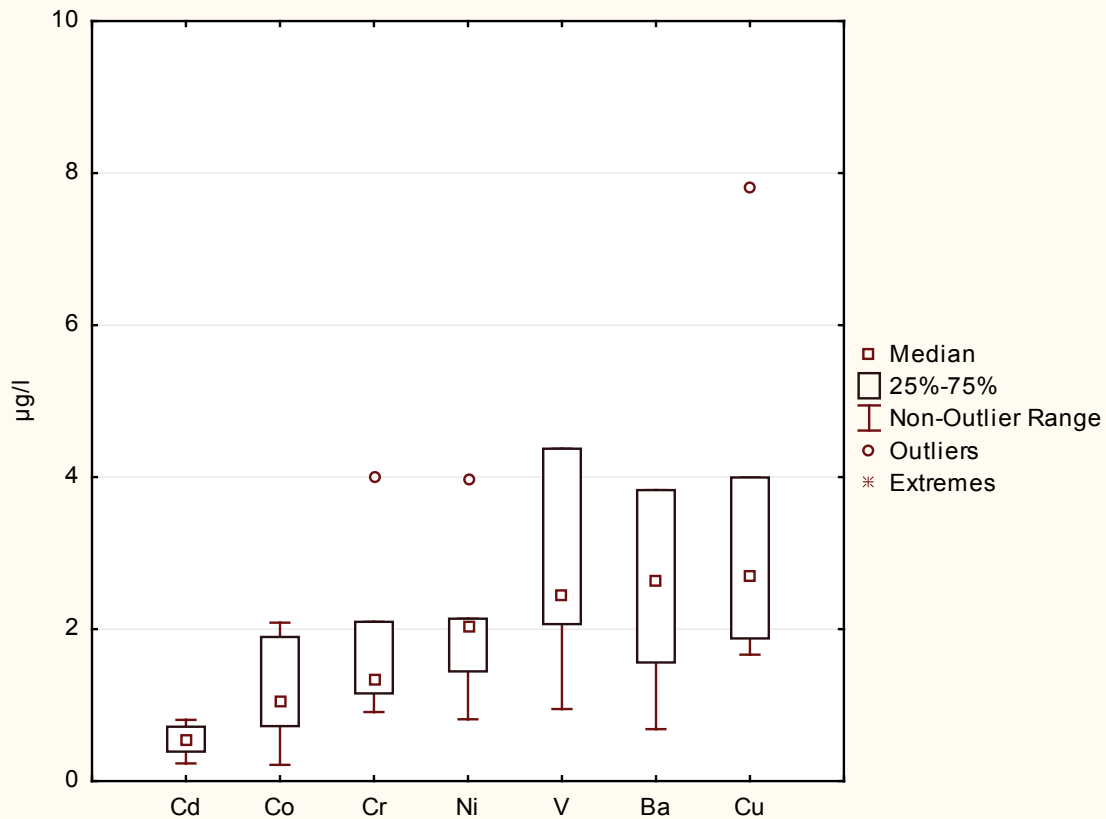
5.3.2. BEPALINGSGRENZEN

Eluaat 1 en 2 werden 5 maal geanalyseerd telkens na opstellen nieuwe kalibratielijns (op één of verschillende dagen). Op basis van de deze metingen op eluaat 1 (ICP-AES) en eluaat 2 (ICP-MS) kunnen volgende bepalingsgrenzen worden afgeleid berekend als $6 \cdot \text{standaard deviatie}$. In onderstaande tabel zijn de mediaan waarden van de gerapporteerde bepalingsgrenzen weergegeven, alsook 1/5 en 1/2 van de normwaarde (groene achtergrond BG ICP-AES < 1/5 normwaarde; rode achtergrond BG ICP-AES > 1/5 normwaarde).

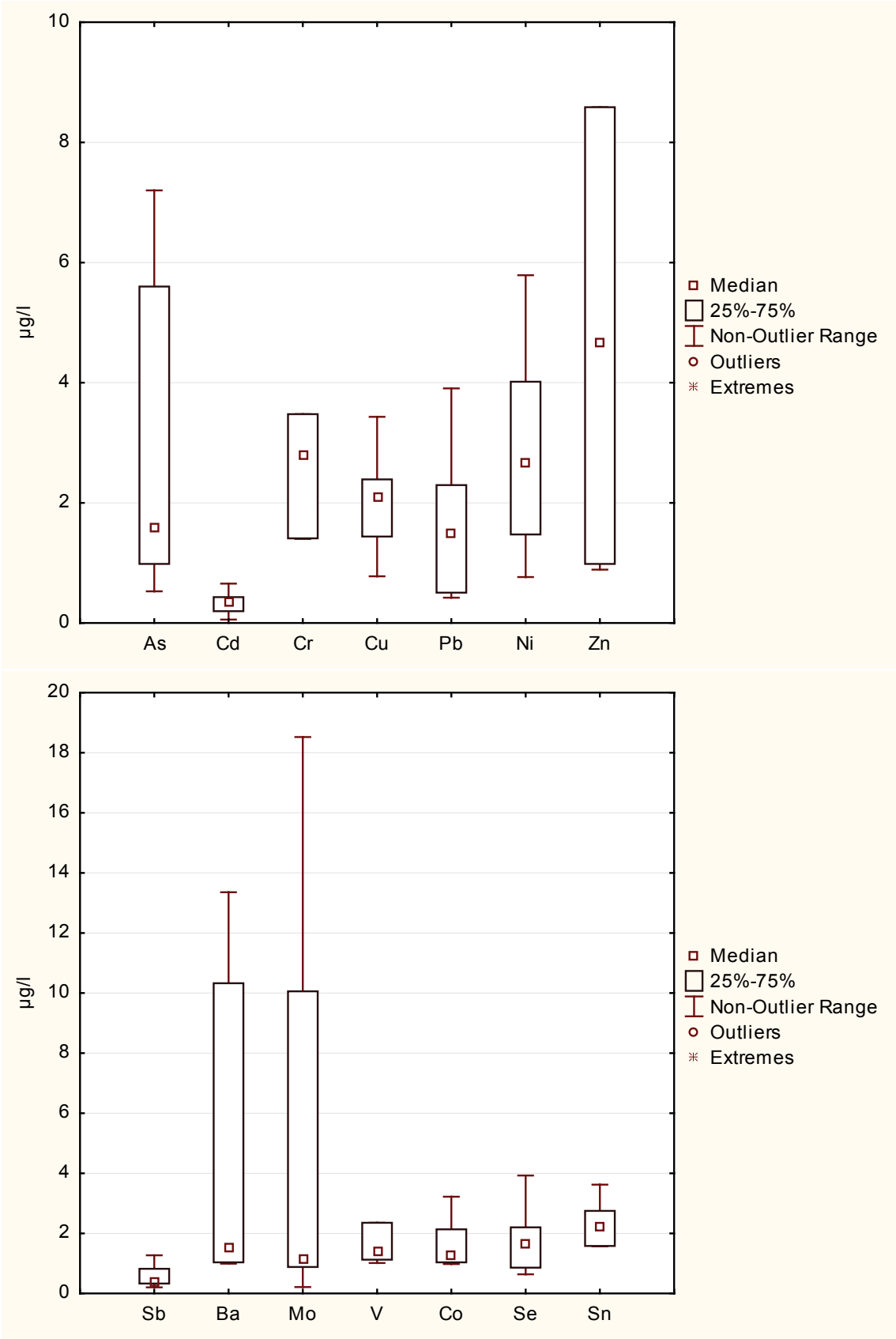
	1/5	1/5	1/5	1/2	1/2	1/2	BG	BG
Parameter	A.12	A.9.1	A.19	A.12	A.9.1	A.19	Eluaat 1 Mediaan ICP-AES	Eluaat2 Mediaan ICP-MS
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Arseen	10	16	4	25	40	10	4,7	1,6
Barium	400			1000			2,6	1,5
Lood	10	26	8	25	65	20	5,4	1,5
Cadmium	0,8	0,6	0,3	2	1,5	0,75	0,55	0,4
chromium	10	10	2	25	25	5	1,3	2,8
Koper	40	10	4	100	25	10	2,7	2,1
Nikkel	8	15	8	20	37,5	20	2	2,7
Kwik	0,2	0,4	0,06	0,5	1	0,15		
Zink	80	56	14	200	140	35	4,7	4,7
Molybdeen	10			25			3,1	1,1
Antimoon	1,2			3			8,5	0,4
Seleen	2			5			7,5	1,6
Vanadium							2,5	1,4
Cobalt							1,1	1,3
tin							5,1	2,2

In CMA/6/A wordt voorgeschreven dat voor het afleiden van de bepalingsgrens dit dient te gebeuren op 'een gehalte nabij de aantoonbaarheidsgrens' (of 'laag gehalte'). Hiermee wordt een gehalte bedoeld dat bij voorkeur in het bereik tussen ca. 1 en 5 maal de aantoonbaarheidsgrens ligt en dat niet meer dan 10 maal de aantoonbaarheidsgrens bedraagt (of 5 maal de bepalingsgrens). Bijkomend wordt gesteld dat indien een parametergroep een groot aantal componenten (bijvoorbeeld >10) bevat kan het praktisch moeilijk zijn om een monster te vinden dat voor elke component ideaal is. In dergelijk geval mag voor enkele componenten van bovenvermelde beperking qua concentratiebereik afgeweken worden. Op basis van de gerapporteerde bepalingsgrenzen en de samenstelling van eluaat 1 en 2 is voldaan aan dit criterium.

De range aan bepalingsgrenzen voor ICP-AES (7 laboratoria), zijn per element in volgende figuren weergegeven.



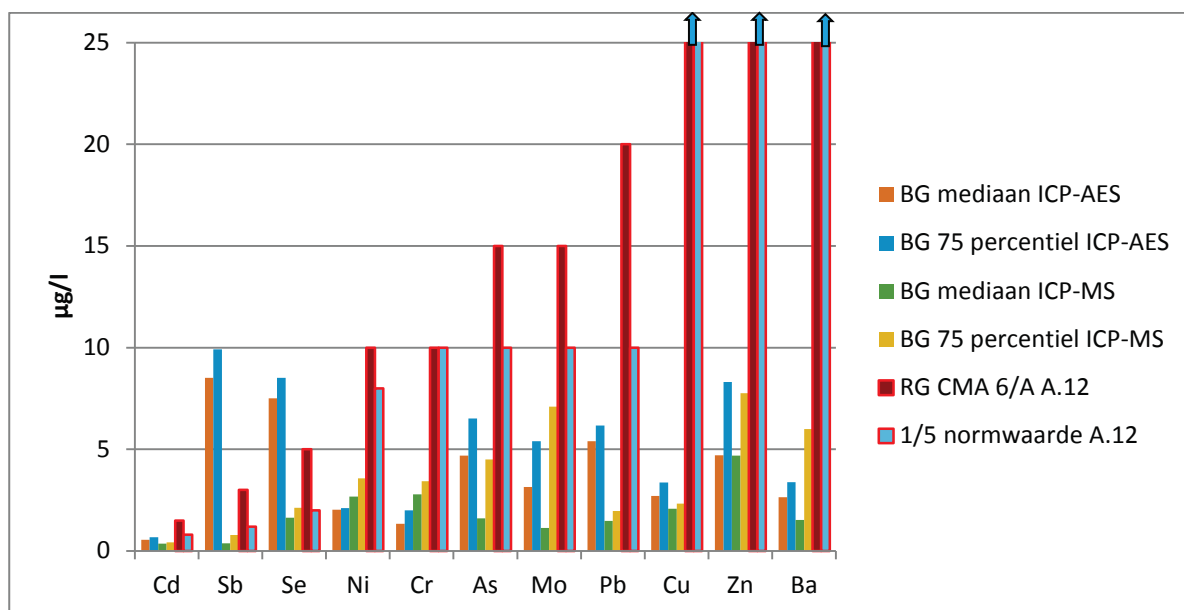
De range aan bepalingsgrenzen voor ICP-MS (7 laboratoria), zijn per element in volgende figuren weergegeven.



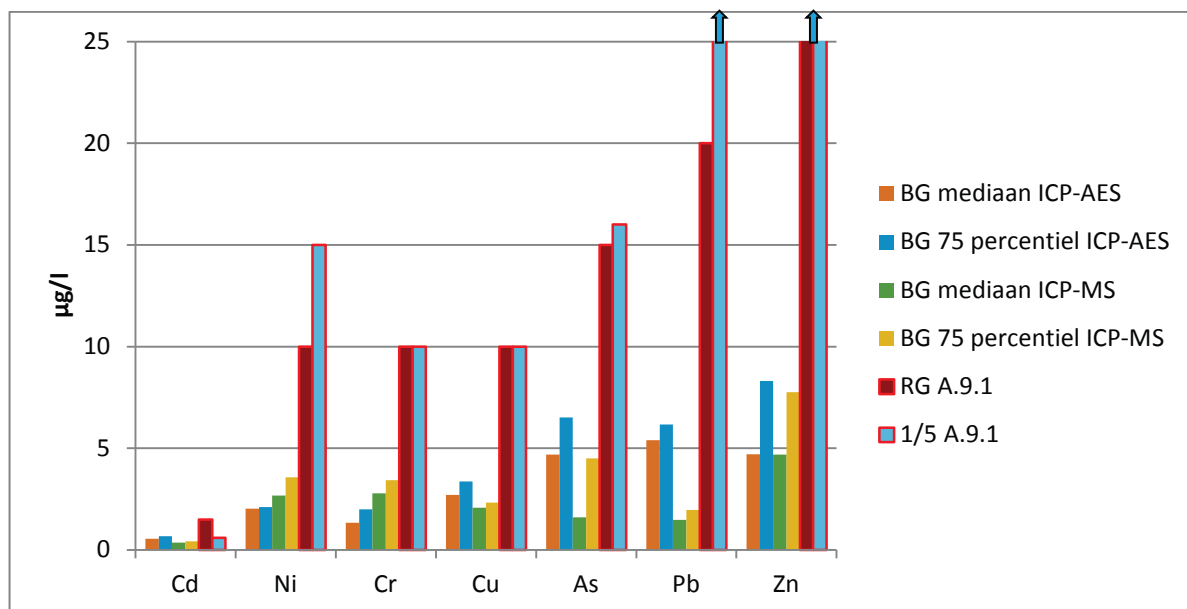
In volgende tabel zijn de mediaan waarden en de 75 percentiel waarden van de bepalingsgrenzen weergegeven, alsook 1/5 van de normwaarde voor granulaire materialen en slib (CMA/2/II/A.12), en bouwstof (CMA/2/II/A.9.1) en uitgegraven bodem (CMA/2/II/A.19).

	BG mediaan ICP-AES	BG 75 percentiel ICP-AES	BG mediaan ICP-MS	BG 75 percentiel ICP-MS	1/5 A.12	1/5 A.9.1	1/5 A.19
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Cd	0,55	0,67	0,36	0,43	0,8	0,6	0,3
Sb	8,52	9,91	0,37	0,78	1,2		
Se	7,51	8,52	1,63	2,12	2		
Ni	2,02	2,11	2,68	3,57	8	15	8
As	4,68	6,52	1,60	4,50	10	16	4
Cr	1,33	1,99	2,79	3,43	10	10	2
Mo	3,14	5,40	1,13	7,09	10		
V	2,45	3,43	1,40	2,23			
Co	1,06	1,56	1,29	1,79			
Sn	5,09	7,32	2,22	2,51			
Pb	5,39	6,16	1,48	1,96	10	26	8
Cu	2,71	3,36	2,08	2,33	40	10	4
Zn	4,71	8,31	4,68	7,76	80	56	14
Ba	2,64	3,38	1,53	5,99	400		0,3

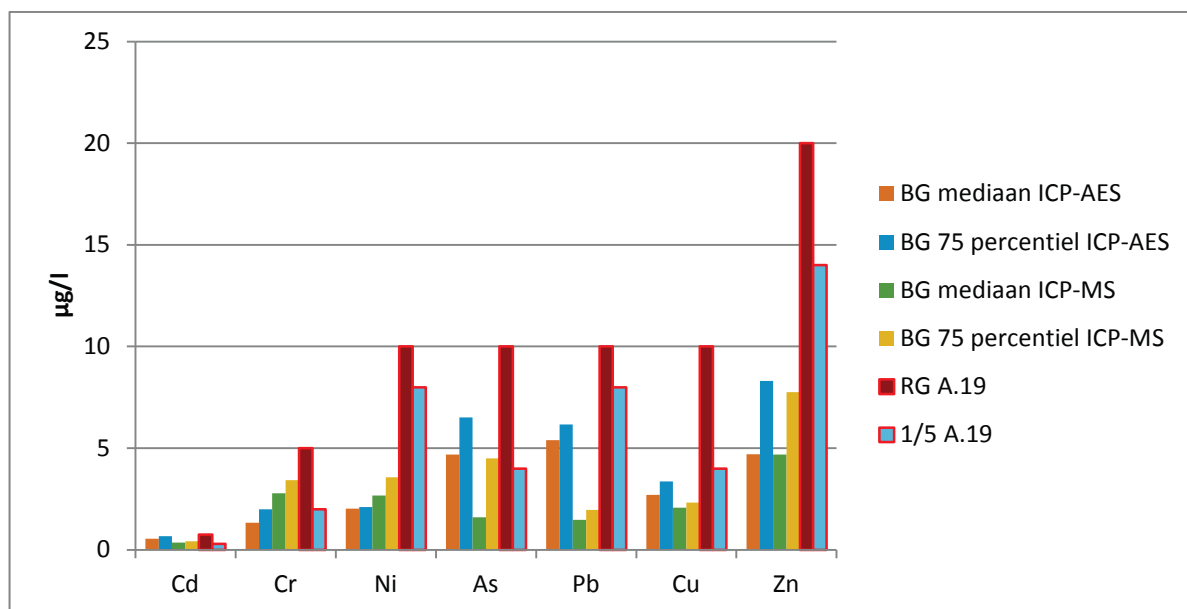
Deze data zijn ook in volgende figuren verwerkt.



Figuur 11: overzicht van bepalingsgrenzen voor de verschillende elementen in eluaten, de rapportagegrens-eis zoals gedefinieerd in CMA 6/A en 1/5 van de normwaarden voor granulaire materialen en slib (CMA/2/II/A.12).



Figuur 12: overzicht van bepalingsgrenzen voor de verschillende elementen in eluaten, de rapportagegrens-eis zoals gedefinieerd in CMA 6/A en 1/5 van de normwaarden voor bouwstof (CMA/2/II/A.9.1).



Figuur 13: overzicht van bepalingsgrenzen voor de verschillende elementen in eluaten, de rapportagegrens-eis zoals gedefinieerd in CMA 6/A en 1/5 van de normwaarden voor uitgegraven bodem (CMA/2/II/A.19).

In het bijzonder voor Sb en Se (enkel CMA/2/II/A.12) is het duidelijk dat ICP-AES onvoldoende gevoelig is om de normwaarde te toetsen en te voldoen aan de rapportagegrens eis zoals gedefinieerd in CMA 6/A. Bij de bepaling met ICP-MS voldoen alle berekende 75 percentielwaarden van de door de erkende laboratoria gerapporteerde bepalingsgrenzen aan de rapportagegrens-eis gedefinieerd in CMA 6/A.

5.3.3. INVLOED MATRIX ICP-AES (INTERNE STANDAARD)

→ VITO

Door het VITO laboratorium werden alle 7 eluaatmonsters in 5-voud geanalyseerd met ICP-AES (ICAP, Thermo). Daarnaast werden de eluaatmonsters zonder toevoegen van matrix elementen (dus enkel met spoorelementen) eveneens in 5-voud geanalyseerd. Bij de analyse werd on-line volgende interne standaarden toegevoegd:

element	Golflengte (nm)	Atoom (I)/ion (II) lijn	Relatieve intensiteit
Ge I	265.118 {127}	I	30000
In II	230.606 {446}	II	200000
In I	325.609 {104}	I	200000
Rh II	233.477 {445}	II	100000
Rh I	343.489 { 98}	I	250000
Sc II	361.384 { 93}	II	12000000
Y II	371.030 { 91}	II	7000000

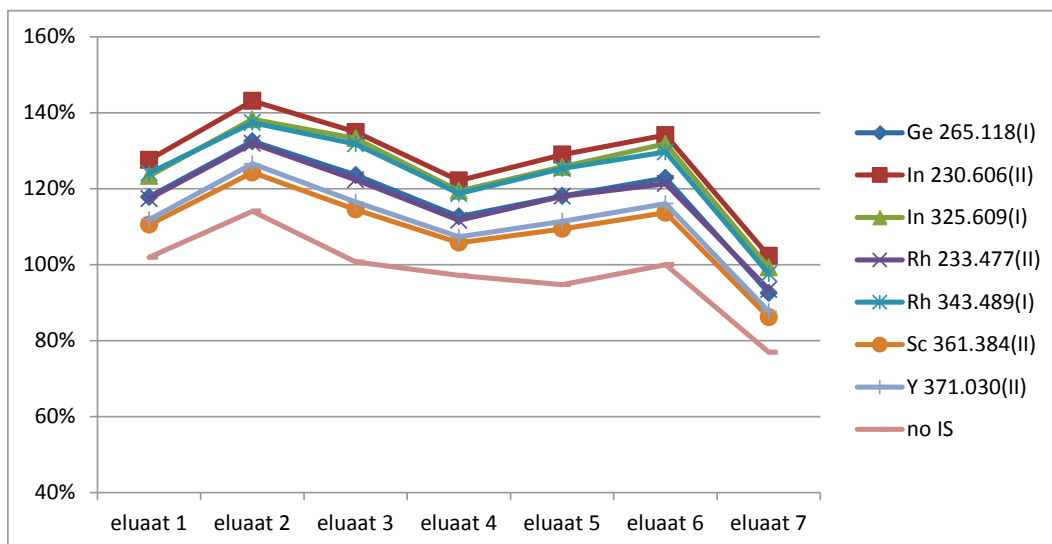
De ICP-AES voorkeurslijnen (met aanduiding atoom/ionlijn) die werden gerapporteerd zijn:

As 189.042 (I), Cd 214.438 (II), Cr 205.560 (II), Cu 324.754 (I), Pb 220.353 (II), Ni 231.604 (II), Zn 213.856 (I), Sb 206.833 (I), Ba 445.403 (II), Mo 202.030 (II), V 292.402 (II), Co 228.616 (II), Se 196.090 (I). Het element Sn werd niet verwerkt, omwille van een interferentie van interne standaard Sc op Sn 189.989 lijn.

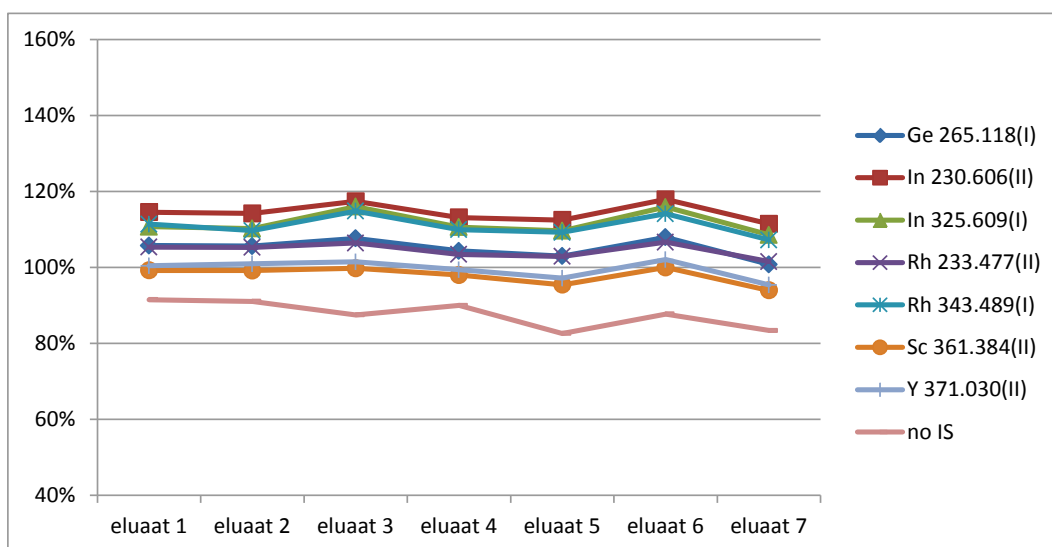
In onderstaande figuren zijn per element de gemiddelde interne standaard gecorrigeerde waarden uitgezet t.o.v. de gemiddelde gemeten concentratie van het element in eluaat zonder matrix.

*bv. in eluaat 3 werd een gemiddelde Cd concentratie van 4,72 µg/l bepaald (Rh II terugvinding 86,0%), in eluaat 3 zonder matrix elementen werd een gemiddelde Cd concentratie van 5,24 µg/l bepaald (Rh II terugvinding 98,8%). Zonder correctie voor interne standaard is de verhouding tussen beide, $4,72/5,24=0,9$ (90%), na correctie voor interne standaard is de verhouding, $(4,72*98,8)/(5,24*86)=1,03$ (103%).*

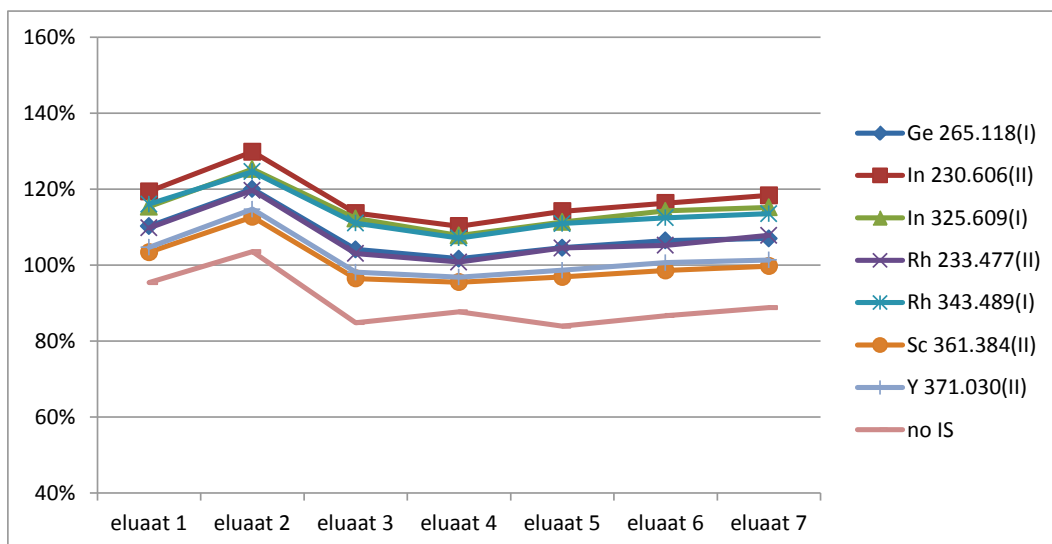
Om te voldoen aan het criterium, recovery interne standaard tussen 70 – 130 %, dienden eluaat 3, 6 en 7 in een 5-voudige verdunning te worden geanalyseerd. Eluaten 1, 2, 4 en 5 werden rechtstreeks geanalyseerd. De range aan terugvindingen van de interne standaarden bij de eluaatanalyses bedroeg 72 – 93%. De range aan terugvindingen van de interne standaarden bij de eluaatanalyses zonder matrix bedroeg 95 - 103%.



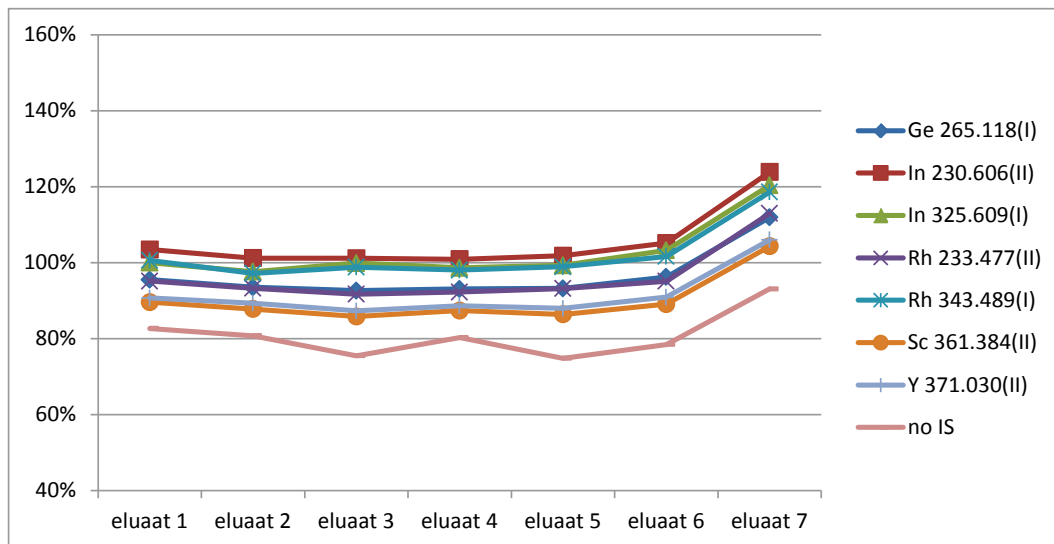
Figuur 14 : Invloed correctie interne standaard bij de bepaling van As 189.042 (I)



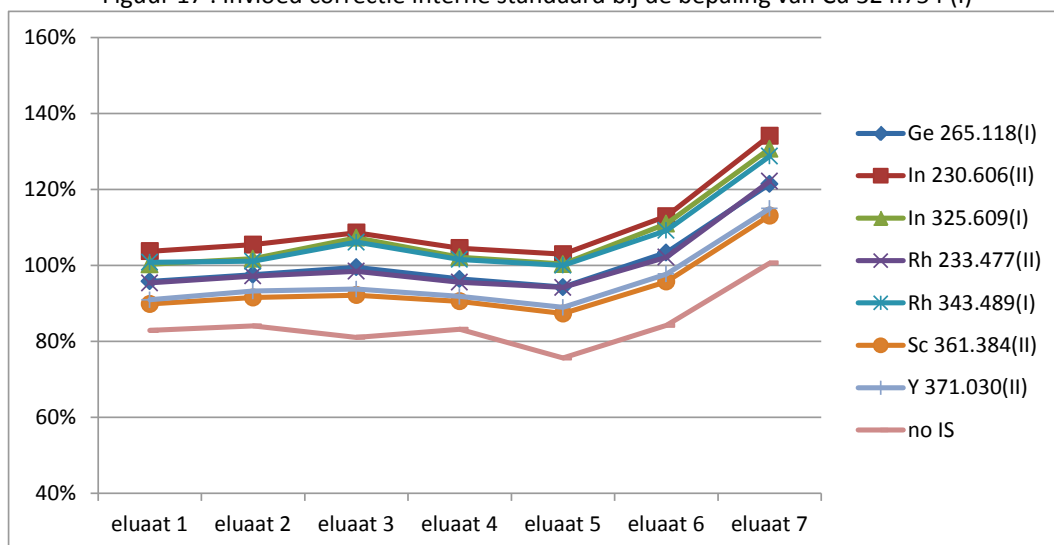
Figuur 15 : Invloed correctie interne standaard bij de bepaling van Cd 214.438 (II)



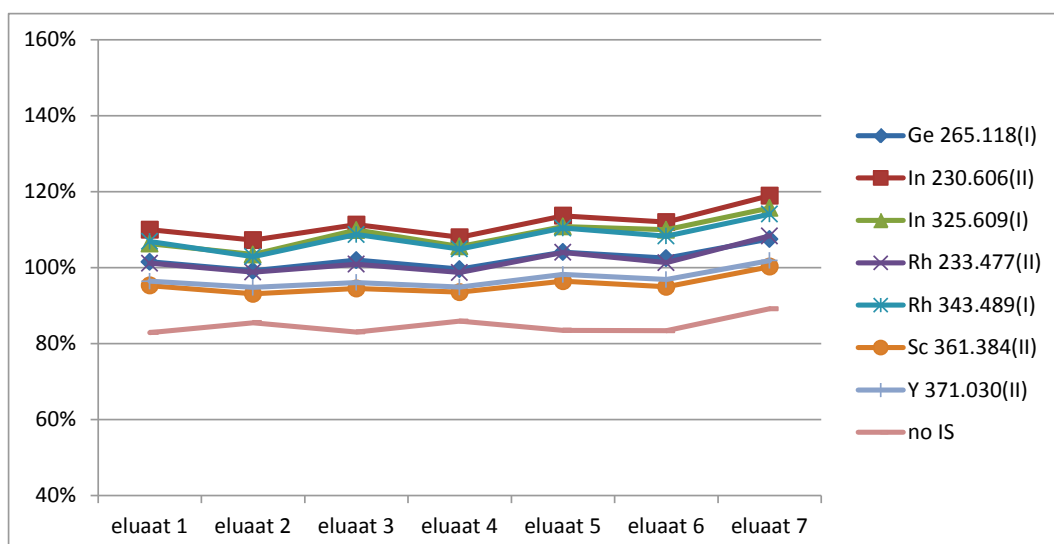
Figuur 16 : Invloed correctie interne standaard bij de bepaling van Cr 205.560 (II)



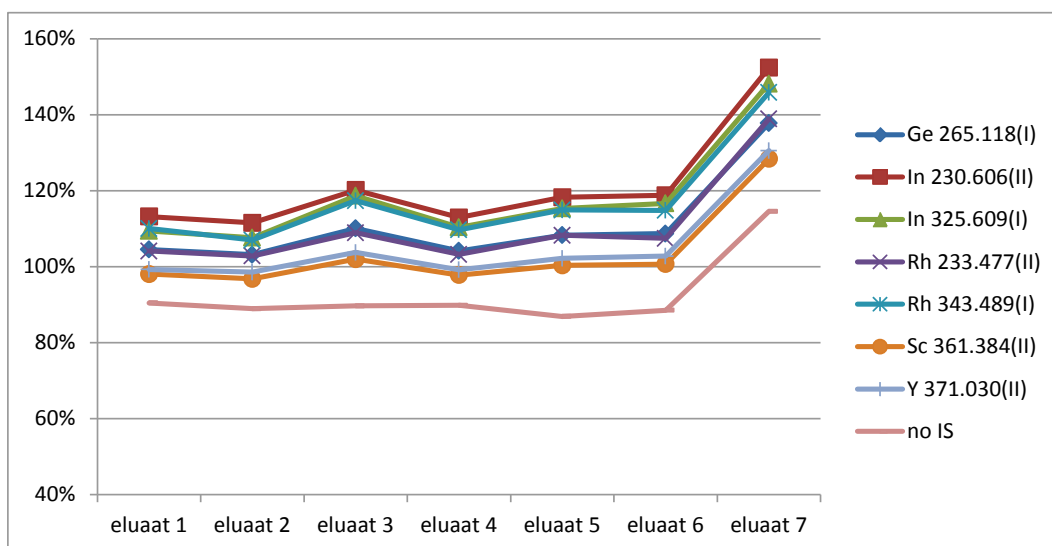
Figuur 17 : Invloed correctie interne standaard bij de bepaling van Cu 324.754 (I)



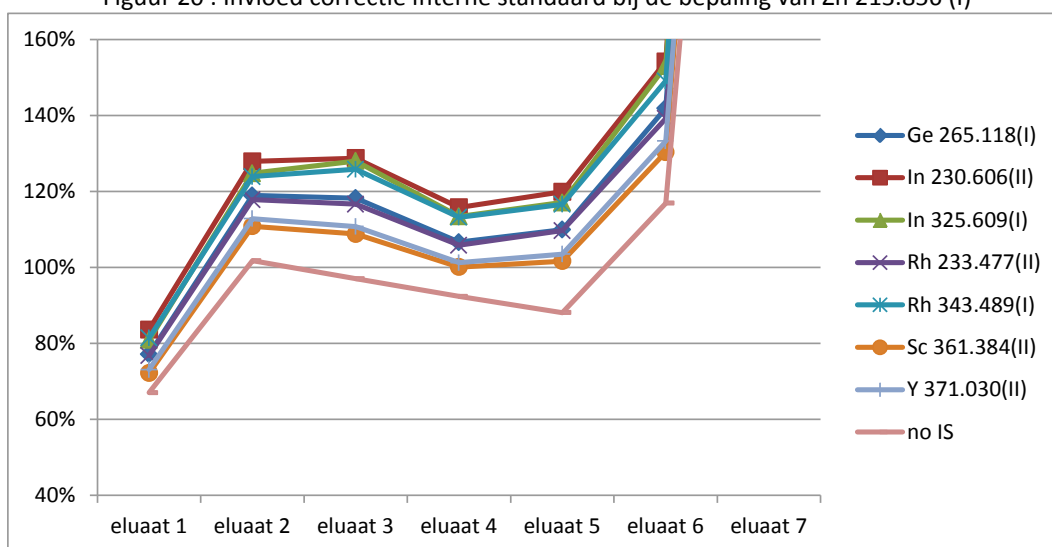
Figuur 18 : Invloed correctie interne standaard bij de bepaling van Pb 220.353 (II)



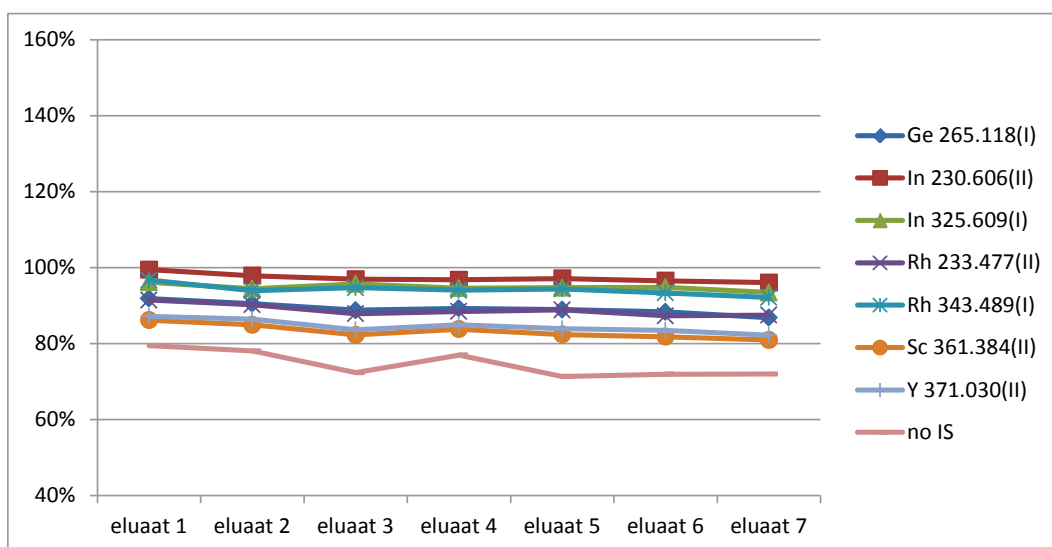
Figuur 19 : Invloed correctie interne standaard bij de bepaling van Ni 231.604 (II)



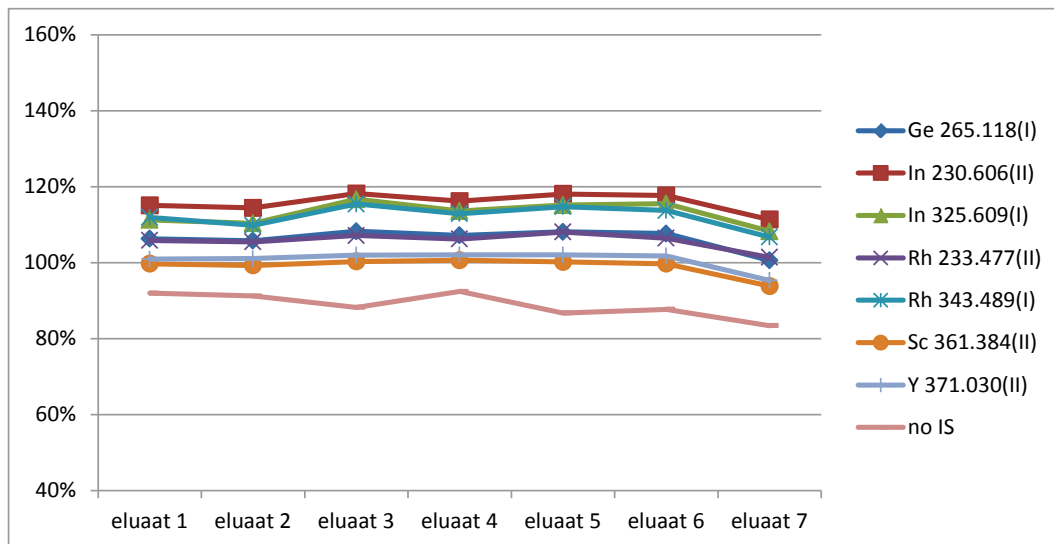
Figuur 20 : Invloed correctie interne standaard bij de bepaling van Zn 213.856 (I)



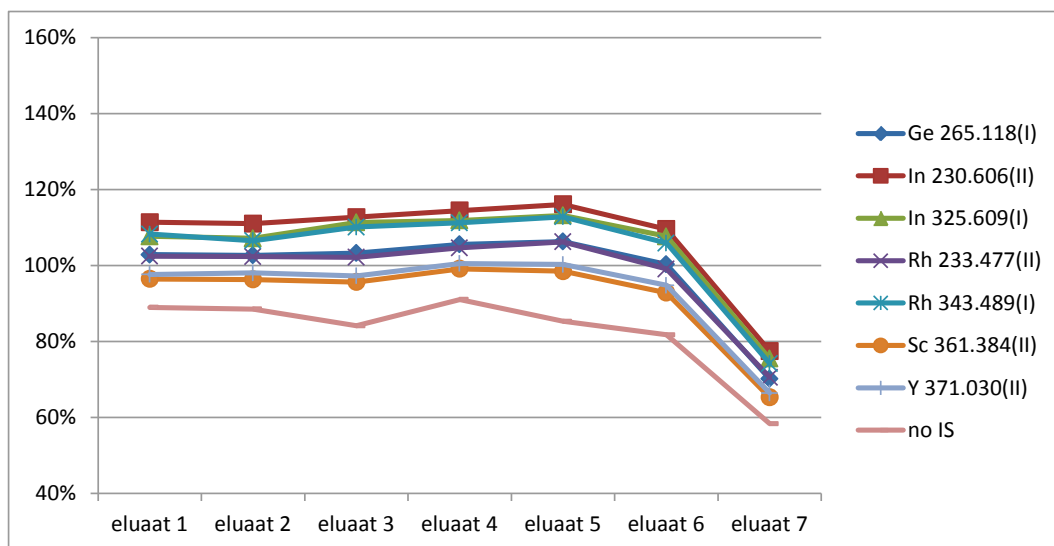
Figuur 21 : Invloed correctie interne standaard bij de bepaling van Sb 206.833 (I)



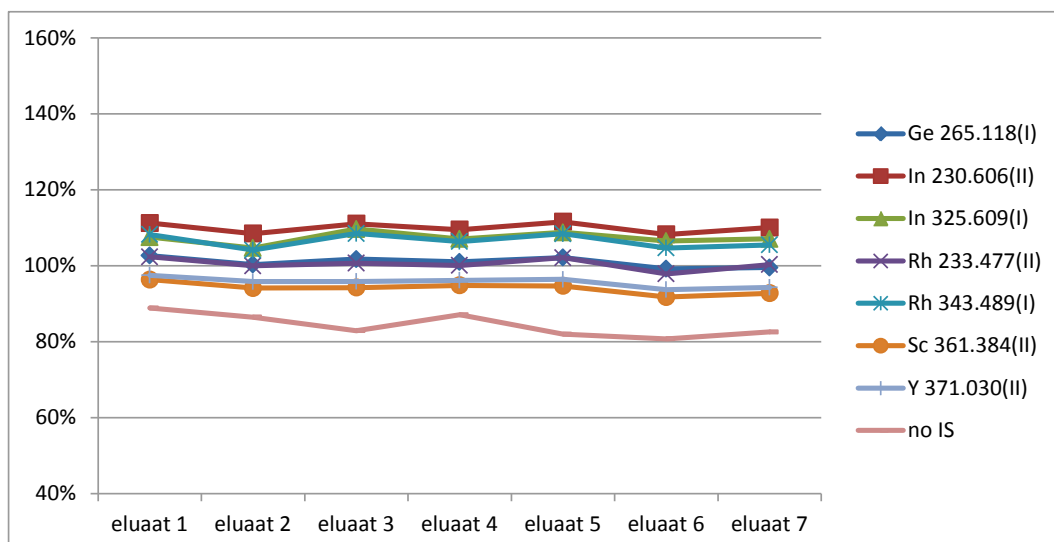
Figuur 22 : Invloed correctie interne standaard bij de bepaling van Ba 445.403 (II)



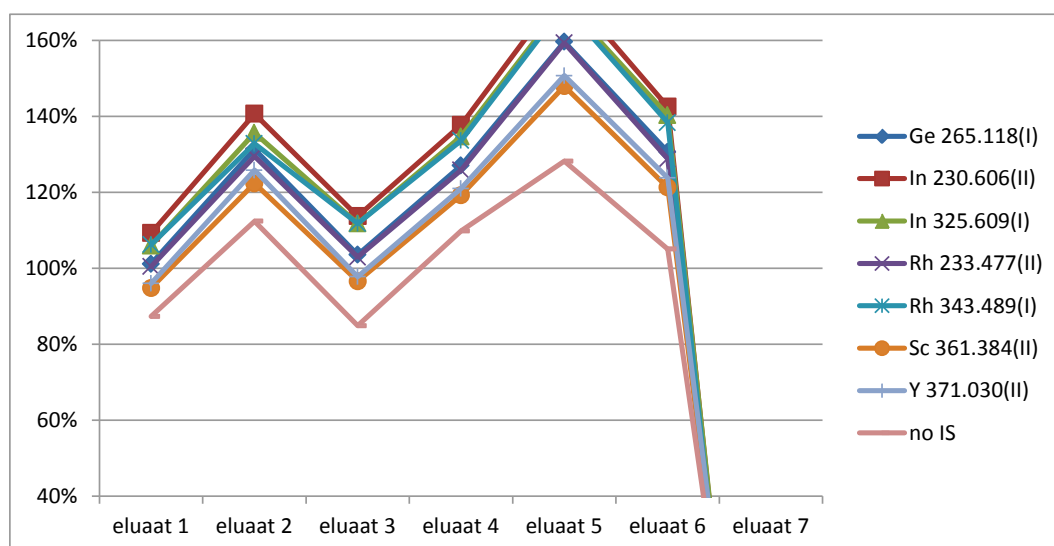
Figuur 23 : Invloed correctie interne standaard bij de bepaling van Mo 202.030 (II)



Figuur 24 : Invloed correctie interne standaard bij de bepaling van V 292.402 (II)

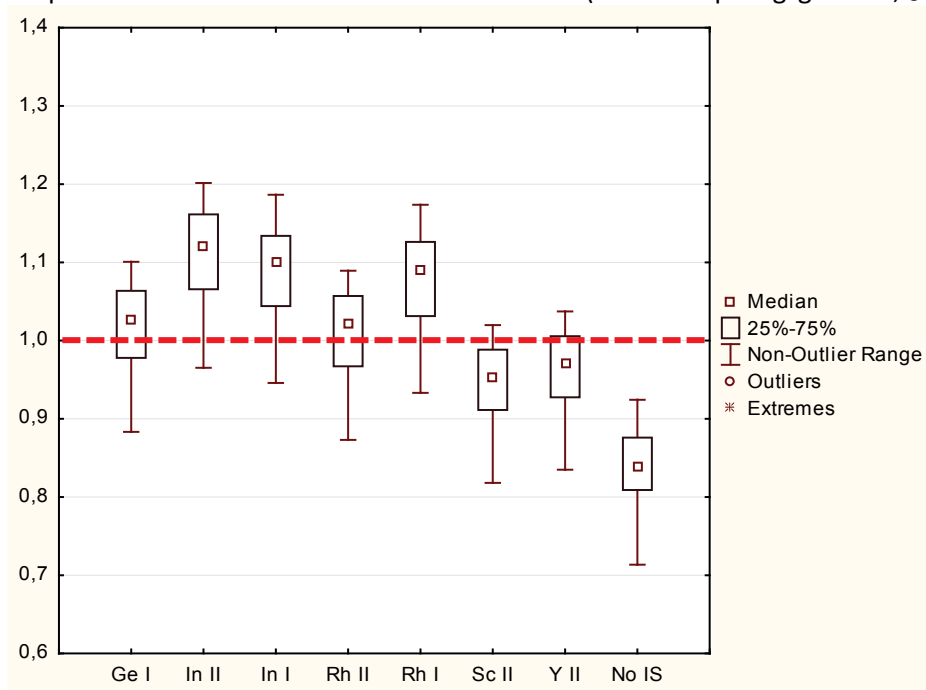


Figuur 25 : Invloed correctie interne standaard bij de bepaling van Co 228.616 (II)



Figuur 26 : Invloed correctie interne standaard bij de bepaling van Se 196.090 (I)

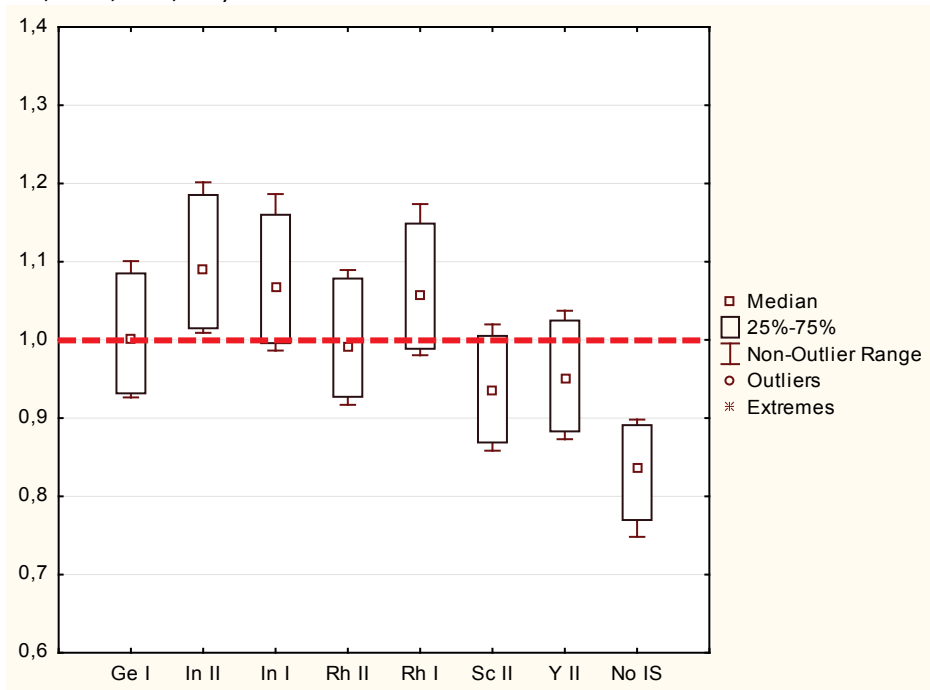
Onderstaande box and whisker plots geeft de invloed weer van interne standaard correctie voor de bepaling van elementen (met uitzondering van As, Sb en Se) in eluaten 3, 4, 5 en 6 en dit per interne standaard. Enkel eluaten 3, 4, 5 en 6 werden voor deze berekeningen weerhouden, omdat de concentratie van de elementen in deze eluaten voldoende hoog was om de effecten van matrix onderdrukking te kwantificeren. Het gehalte aan Sb en Se in deze eluaten (5 µg/l) was te laag om enkel een uitspraak te kunnen doen over het matrix-effect (zie ook bepalingsgrenzen, §5.3.2).



Figuur 27: verhouding tussen de bepaling van elementen in Milli-Q water en bepaling van elementen in synthetische matrix na correctie met interne standaard (elementen : Cd 214.438 (II), Cr 205.560 (II), Cu 324.754 (I), Pb 220.353 (II), Ni 231.604 (II), Zn 213.856 (I), Ba 445.403 (II), Mo 202.030 (II), V 292.402 (II), Co 228.616 (II)).

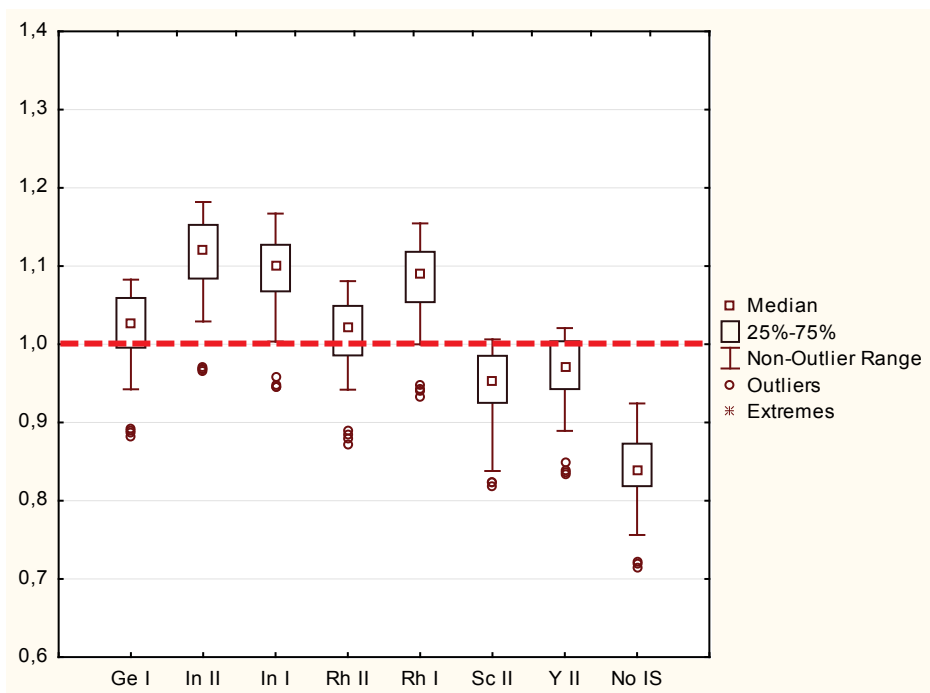
Er werd eveneens de invloed nagegaan van correctie interne standaard correctie atoomlijn versus atoomlijn en ionlijn versus ionlijn.

De bepaling van Cu en Zn gebeurt via atoomlijnen. Er is geen indicatie dat voor deze groep aan elementen de correctie via atoomlijnen (Ge I, In I, Rh I) tot juistere resultaten leidt dan correctie via ionlijnen (In II, Rh II, Sc II, Y II).



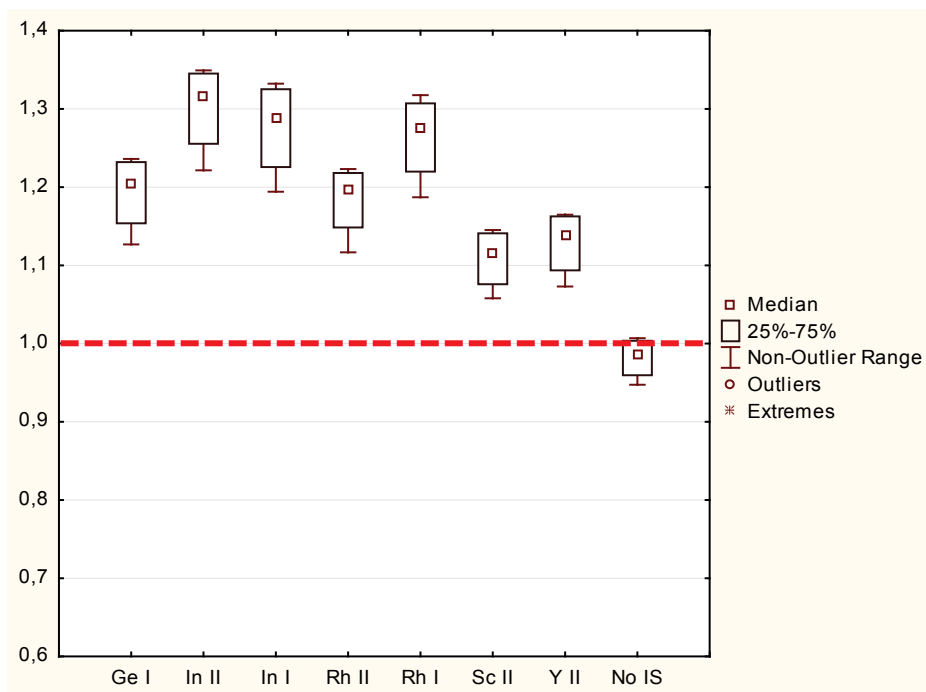
Figuur 28: verhouding tussen de bepaling van elementen in Milli-Q water en bepaling van elementen in synthetische matrix na correctie met interne standaard (elementen : Cu 324.754 (I) en Zn 213.856 (I)).

De bepaling van Cd, Cr, Ni, Pb, Ba, Mo, V en Co gebeurt via ionlijnen. Er is geen indicatie dat voor deze groep aan elementen de correctie via ionlijnen (In II, Rh II, Sc II, Y II) tot juistere resultaten leidt dan correctie via atoomlijnen (Ge I, In I, Rh I).



Figuur 29: verhouding tussen de bepaling van elementen in Milli-Q water en bepaling van elementen in synthetische matrix na correctie met interne standaard (elementen : Cd 214.438 (II), Cr 205.560 (II), Pb 220.353 (II), Ni 231.604 (II), Ba 445.403 (II), Mo 202.030 (II), V 292.402 (II), Co 228.616 (II)).

Opvallend zijn de resultaten van interne standaard correctie voor arseen. Indien geen correctie wordt uitgevoerd (no IS) wordt de beste terugvinding bekomen.



Figuur 30: verhouding tussen de bepaling van As 189.042 (I) in Milli-Q water en bepaling van elementen in synthetische matrix na correctie met interne standaard.

Correctie met interne standaard zorgt voor een overschatting (10 à 30 %). In onderstaande tabel zijn de gehalten voor de bepaling van As in eluaat 3,4, 5 en 6 samengevat (met en zonder matrix), alsook de recovery van de Ge I interne standaard.

As 189.042	µg/l met matrix	µg/l zonder matrix	Recovery Ge 206.866(I)	Recovery Ge 206.866(I)
eluaat 3	51,5	51,2	80	99
eluaat 4	49,7	51,2	84	99
eluaat 5	48,5	51,2	78	99
eluaat 6	25,7	25,6	80	99

Een verklaring voor deze afwijking werd niet gevonden. De aanwezigheid van koolstof (natrium acetaat) in de matrix kan voor een interferentie zorgen. Als organische verbindingen aanwezig zijn, hangt de correctie door interne standaardisatie ook af van de nabijheid van het tweede ionisatiepotentiaal tussen de analiet en de interne standaard (zie ook § 2.3.3). Echter, in eluaat 5 was geen C-matrix aanwezig.

Op basis van de interne standaard metingen die in dit onderzoek werden uitgevoerd binnen VITO, werd vastgesteld dat de verschillen in terugvinding van de verschillende interne standaarden (maximum recovery – minimum recovery) gemiddeld 12 % bedroeg op eenzelfde eluaat monster

(bv. recovery interne standaard Y (II) 84 % en In (II) 72% op eluaat 7). Afhankelijk van de keuze van interne standaard voor correctie van de elementen, kan dit resulteren in een bijkomende variabiliteit. Op basis van herhalingsmetingen op deze eluaat monsters binnen VITO, werd een gemiddelde variatie op de terugvinding per interne standaard van ± 2 % (standaard deviatie) vastgesteld bij analyse van hetzelfde monster (bv. recovery interne standaard Y (II) $84 \pm 1,5$ % op eluaat 7).

→ Erkende laboratoria

Door de laboratoria werden Y, Rh en/of Bi gebruikt als interne standaard bij de bepaling met ICP-AES, 5 van de 7 laboratoria gebruiken 1 interne standaard, 1 laboratorium gebruikt 2 en 1 laboratorium gebruikt 3 interne standaarden.

Eluaten 1, 2, 4 en 5 werden rechtstreeks geanalyseerd. Eluaten 3, 6 en 7 werden ofwel onverdund, ofwel twee- of vijfvoudig verdund gemeten, teneinde een interne standaard recovery te bekomen tussen 70 – 130%.

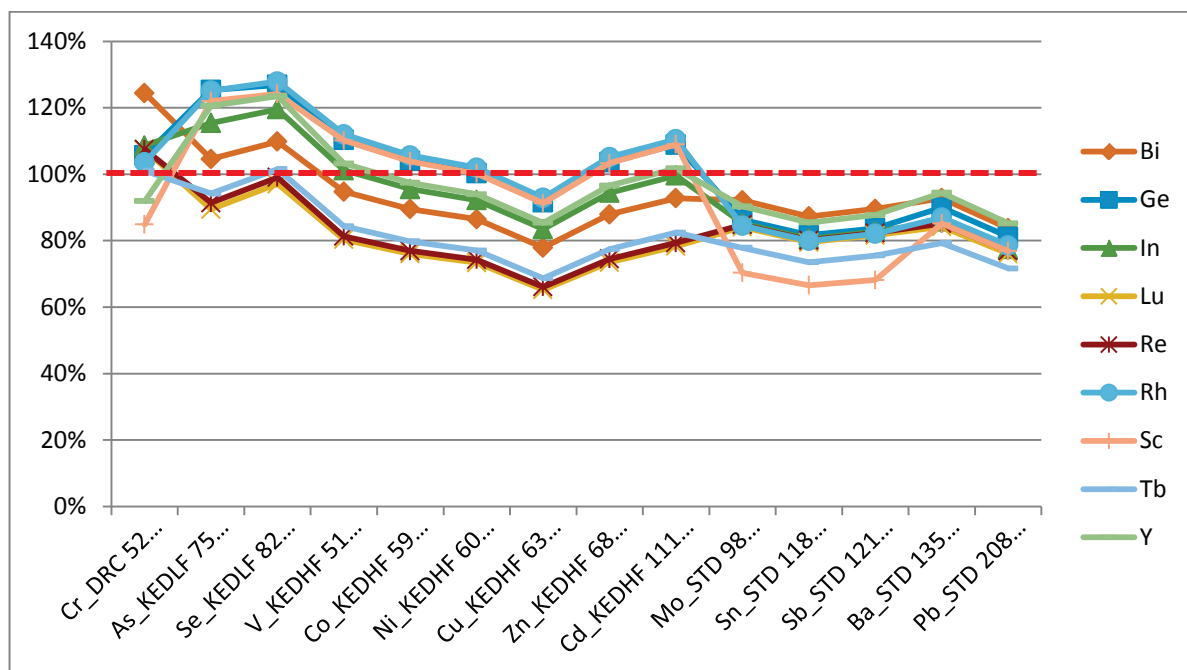
5.3.4. INVLOED MATRIX ICP-MS (INTERNE STANDAARD)

→ VITO

Door het VITO laboratorium werden alle 7 eluaatmonsters in 5-voud geanalyseerd met ICP-MS (Nexion, Perkin Elmer). Daarnaast werden de eluaatmonsters zonder toevoegen van matrix elementen (dus enkel met spoorelementen) eveneens in 5-voud geanalyseerd. Bij de analyse werd on-line (verhouding 1:5) volgende interne standaarden toegevoegd : Bi, Ge, In, Lu, Re, Rh, Sc, Tb en Y. De concentratie van de elementen in de interne standaard oplossing bedraagt 100 µg/l (voor Ge 1000 µg/l). Volgende elementen en interne standaarden werden geselecteerd voor de rapportering van de eluaatanalyses met ICP-MS in de proefronde.

element	Interne standaard
Cr_DRC 52	Ge_DRC 72 (IS)
As_KEDLF 75	Ge_KEDLF 72 (IS)
Se_KEDLF 82	Ge_KEDLF 72 (IS)
V_KEDHF 51	Ge_KEDHF 72 (IS)
Co_KEDHF 59	Ge_KEDHF 72 (IS)
Ni_KEDHF 60	Ge_KEDHF 72 (IS)
Cu_KEDHF 63	Ge_KEDHF 72 (IS)
Zn_KEDHF 68	Ge_KEDHF 72 (IS)
Cd_KEDHF 111	In_KEDHF 115 (IS)
Mo_STD 98	Rh_STD 103 (IS)
Sn_STD 118	In_STD 115 (IS)
Sb_STD 121	In_STD 115 (IS)
Ba_STD 135	In_STD 115 (IS)
Pb_STD 208	Tb_STD 159 (IS)

In onderstaande figuren zijn per element de gemiddelde interne standaard gecorrigeerde waarden uitgezet t.o.v. de gemiddelde gemeten concentratie van het element in eluaat zonder matrix. Om te voldoen aan het criterium, recovery interne standaard tussen 70 – 130 %, werden eluaten 1,2 en 4 in een 5-voudige verdunning, eluaat 5 in een 10-voudige verdunning en eluaten 3, 6 en 7 in een 25-voudige verdunning geanalyseerd.

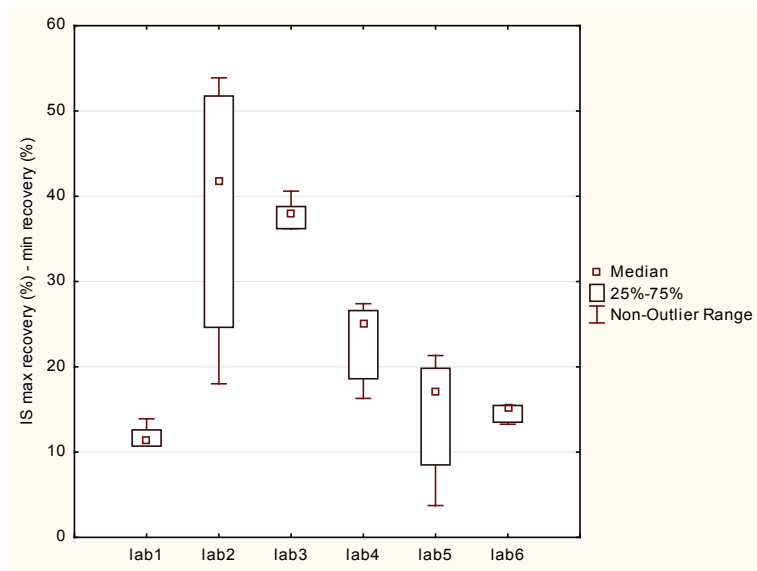


Figuur 31: Invloed correctie interne standaard bij de bepaling met ICP-MS.

Eenduidige uitspraken over correctie met interne standaarden zijn moeilijk te maken. Dit is niet verrassend omdat matrixeffecten afhankelijk zijn van de matrix, de analiet, het concentratieniveau van de analiet en de relatieve concentratie van de matrix. Bovendien zijn ze afhankelijk van de gebruiksomstandigheden (bv. He-mode) van het ICP-MS-systeem, inclusief het type monsterintroductiesysteem en de configuratie van het instrument.

→ Erkende laboratoria

Op basis van de interne standaard metingen die in dit onderzoek werden gerapporteerd, werd vastgesteld dat verschillen (maximum recovery – minimum recovery) in terugvinding tussen de recovery van de verschillende interne standaarden sterk varieert tussen de laboratoria. Hierbij dient ook opgemerkt te worden dat monsters in verschillende verdunningen werden geanalyseerd. In onderstaande figuur zijn voor eluaten 3 t.e.m. 7 afzonderlijk en per laboratorium het verschil tussen de maximale recovery en de minimale recovery van interne standaard voorgesteld. Bijvoorbeeld, voor laboratorium 1 schommelt het verschil tussen de maximale recovery en de minimale recovery van de verschillende interne standaarden rond de 10 %.



Voor het VITO laboratorium (lab 6 in bovenstaande figuur) bedroeg het verschil op eenzelfde eluaat monster (3 t.e.m. 7) gemiddeld 15 %. Op basis van herhalingsmetingen op deze eluaat monsters, werd een gemiddelde variatie per interne standaard van ± 5 % (standaard deviatie) vastgesteld bij analyse van hetzelfde monster. Zowel de keuze van interne standaard als de spreiding op de meting van de interne standaard hebben een bijkomende invloed op de precisie.

In de huidige EN / ISO /US EPA standaarden wordt vermeld dat interne standaarden kunnen worden gebruikt. Enkel in USEPA wordt bijkomend gesteld dat de terugvinding van de interne standaard > 70 %. Extra criteria op het gebruik van interne standaarden zijn wenselijk. Deze criteria zouden betrekking moeten hebben op de spreiding (standaard deviatie) van de interne standaard tijdens de meting van het monster ($< X$ %) alsook op de grootte van het signaal ($> XXXX$ cps). Deze laatste is vooral van belang wanneer in een bepaalde ICP-MS analysemode (bv. reactie cel) wordt geanalyseerd en ook het signaal van de interne standaard aanzienlijk wordt gereduceerd.

5.3.5. STATISTISCHE VERWERKING PROEFRONDE MONSTERS

Door de laboratoria werden Y, Rh (en/of Bi) gebruikt als interne standaard bij de bepaling met ICP-AES. Eluaten 1, 2, 4 en 5 werden rechtstreeks geanalyseerd. Eluaten 3, 6 en 7 werden ofwel onverdund, ofwel twee- of vijfvoudig verdund gemeten, teneinde een interne standaard recovery te bekomen tussen 70 – 130%.

Door de laboratoria werden Ge, Th, Ga, Rh, Ir, Sc, In, Tb, Lu, Re en/of Tb gebruikt als interne standaard bij de bepaling met ICP-MS. Bij de bepaling met ICP-MS werd een maximale verdunningsfactor van 50 door de laboratoria gerapporteerd. Hierbij dient opgemerkt dat voor wat betreft de ICP-MS data er tussen de laboratoria een groot verschil in verdunningsfactor werd vastgesteld (bv. voor eluaat 6 werden verdunningen gerapporteerd van 1, 5, 10, 25 en 50). Dit is te wijten aan de verschillende types ICP-MS instrumenten en monsterintroductiesystemen die door de verschillende laboratoria worden gebruikt.

Hieronder wordt per eluaat een samenvatting gegeven van de verwerking,

μ	consensuswaarde
u	fout op consensuswaarde
σ_{groep}	groepsspreiding
$\text{RSD}_{\%}$	groeps RSD%
n	aantal deelnemers waarvan de resultaten gebruikt werden voor de berekening van de kengetallen

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	$\text{RSD}_{\%}$	n
As	$\mu\text{g/l}$	12,94	0,82	1,73	13,39	7
Cd	$\mu\text{g/l}$	2,53	0,08	0,17	6,76	7
Cr	$\mu\text{g/l}$	12,95	0,13	0,27	2,08	7
Cu	$\mu\text{g/l}$	12,03	0,40	0,84	6,96	7
Pb	$\mu\text{g/l}$	24,53	0,55	1,16	4,72	7
Ni	$\mu\text{g/l}$	12,03	0,44	0,93	7,73	7
Zn	$\mu\text{g/l}$	25,53	0,84	1,79	6,99	7
Ba	$\mu\text{g/l}$	24,67	0,60	1,27	5,15	7
Mo	$\mu\text{g/l}$	12,74	0,40	0,84	6,58	7
V	$\mu\text{g/l}$	12,50	0,26	0,54	4,32	7
Co	$\mu\text{g/l}$	2,54	0,14	0,29	11,33	7

Tabel 2: verwerking data proefronde eluaat 1, bepaling met ICP-AES (enkel data analyse van eerste bepaling werd gebruikt).

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
As	$\mu\text{g/l}$	5,21	0,82	1,74	33,45	7
Cd	$\mu\text{g/l}$	1,00	0,05	0,11	11,17	7
Cr	$\mu\text{g/l}$	6,42	0,38	0,81	12,57	7
Cu	$\mu\text{g/l}$	4,78	0,23	0,49	10,24	7
Pb	$\mu\text{g/l}$	4,96	0,19	0,40	8,09	7
Ni	$\mu\text{g/l}$	5,16	0,47	1,00	19,32	7
Zn	$\mu\text{g/l}$	6,12	1,15	2,44	39,80	7
Ba	$\mu\text{g/l}$	5,34	0,16	0,34	6,34	7
Mo	$\mu\text{g/l}$	5,35	0,17	0,36	6,76	7
V	$\mu\text{g/l}$	5,39	0,20	0,42	7,78	7
Co	$\mu\text{g/l}$	5,27	0,18	0,39	7,39	7

Tabel 3: verwerking data proefronde eluaat 2, bepaling met ICP-MS (enkel data analyse van eerste bepaling werd gebruikt).

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
As	$\mu\text{g/l}$	53,49	3,68	7,79	14,56	7
Cd	$\mu\text{g/l}$	4,87	0,31	0,65	13,35	7
Cr	$\mu\text{g/l}$	47,97	1,30	2,76	5,74	7
Cu	$\mu\text{g/l}$	47,35	1,27	2,68	5,66	7
Pb	$\mu\text{g/l}$	48,30	1,32	2,80	5,79	7
Ni	$\mu\text{g/l}$	47,51	1,64	3,47	7,31	7
Zn	$\mu\text{g/l}$	53,91	2,67	5,66	10,49	7
Ba	$\mu\text{g/l}$	47,56	1,94	4,11	8,65	7
Mo	$\mu\text{g/l}$	48,04	1,94	4,11	8,56	7
V	$\mu\text{g/l}$	50,16	1,50	3,17	6,32	7
Co	$\mu\text{g/l}$	47,41	1,72	3,65	7,70	7

Tabel 4: verwerking data proefronde eluaat 3, bepaling met ICP-AES.

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
As	$\mu\text{g/l}$	56,37	5,33	11,29	20,03	7
Cd	$\mu\text{g/l}$	4,93	0,21	0,45	9,11	7
Cr	$\mu\text{g/l}$	55,33	5,17	10,94	19,77	7
Cu	$\mu\text{g/l}$	45,93	3,86	8,17	17,79	7
Pb	$\mu\text{g/l}$	44,89	2,22	4,70	10,48	7
Ni	$\mu\text{g/l}$	46,69	3,56	7,54	16,16	7
Zn	$\mu\text{g/l}$	51,49	7,28	15,41	29,94	7
Ba	$\mu\text{g/l}$	52,96	2,13	4,51	8,52	7
Mo	$\mu\text{g/l}$	55,35	3,40	7,19	13,00	7
V	$\mu\text{g/l}$	58,95	5,42	11,47	19,46	7
Co	$\mu\text{g/l}$	50,44	3,08	6,53	12,94	7

Tabel 5: verwerking data proefronde eluaat 3, bepaling met ICP-MS.

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
As	$\mu\text{g/l}$	51,56	3,05	6,46	12,52	7
Cd	$\mu\text{g/l}$	4,99	0,23	0,50	9,94	7
Cr	$\mu\text{g/l}$	48,73	1,41	2,99	6,13	7
Cu	$\mu\text{g/l}$	47,71	1,09	2,30	4,82	7
Pb	$\mu\text{g/l}$	48,54	1,79	3,78	7,79	7
Ni	$\mu\text{g/l}$	48,40	1,42	3,02	6,23	7
Zn	$\mu\text{g/l}$	50,72	2,16	4,57	9,00	7
Ba	$\mu\text{g/l}$	47,01	1,68	3,56	7,58	7
Mo	$\mu\text{g/l}$	48,87	2,44	5,16	10,56	7
V	$\mu\text{g/l}$	50,46	1,18	2,49	4,93	7
Co	$\mu\text{g/l}$	49,54	1,41	2,99	6,03	7

Tabel 6: verwerking data proefronde eluaat 4, bepaling met ICP-AES.

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
As	$\mu\text{g/l}$	51,31	1,71	3,62	7,05	7
Cd	$\mu\text{g/l}$	4,97	0,17	0,36	7,21	7
Cr	$\mu\text{g/l}$	54,26	4,26	9,01	16,61	7
Cu	$\mu\text{g/l}$	49,47	2,89	6,11	12,36	7
Pb	$\mu\text{g/l}$	49,37	1,87	3,95	8,01	7
Ni	$\mu\text{g/l}$	49,31	2,31	4,89	9,91	7
Zn	$\mu\text{g/l}$	51,56	4,55	9,62	18,66	7
Ba	$\mu\text{g/l}$	53,23	1,95	4,13	7,75	7
Mo	$\mu\text{g/l}$	54,30	1,95	4,13	7,61	7
V	$\mu\text{g/l}$	55,24	3,07	6,50	11,77	7
Co	$\mu\text{g/l}$	52,10	2,15	4,54	8,72	7

Tabel 7: verwerking data proefronde eluaat 4, bepaling met ICP-MS.

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
As	$\mu\text{g/l}$	55,19	3,74	7,92	14,35	7
Cd	$\mu\text{g/l}$	4,92	0,24	0,51	10,40	7
Cr	$\mu\text{g/l}$	49,26	0,91	1,92	3,91	7
Cu	$\mu\text{g/l}$	47,71	0,74	1,56	3,28	7
Pb	$\mu\text{g/l}$	46,53	1,41	2,97	6,39	7
Ni	$\mu\text{g/l}$	50,46	1,34	2,83	5,60	7
Zn	$\mu\text{g/l}$	51,47	3,19	6,74	13,10	7
Ba	$\mu\text{g/l}$	48,11	1,19	2,51	5,23	7
Mo	$\mu\text{g/l}$	48,93	2,62	5,54	11,32	7
V	$\mu\text{g/l}$	50,56	1,63	3,46	6,84	7
Co	$\mu\text{g/l}$	49,53	1,31	2,78	5,62	7

Tabel 8: verwerking data proefronde eluaat 5, bepaling met ICP-AES.

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
As	$\mu\text{g/l}$	54,41	3,17	6,72	12,35	7
Cd	$\mu\text{g/l}$	4,85	0,25	0,52	10,76	7
Cr	$\mu\text{g/l}$	56,04	4,90	10,36	18,48	7
Cu	$\mu\text{g/l}$	49,71	3,26	6,90	13,89	7
Pb	$\mu\text{g/l}$	48,73	1,74	3,68	7,55	7
Ni	$\mu\text{g/l}$	50,94	2,75	5,81	11,40	7
Zn	$\mu\text{g/l}$	53,96	4,62	9,78	18,13	7
Ba	$\mu\text{g/l}$	52,97	1,12	2,38	4,49	7
Mo	$\mu\text{g/l}$	54,36	1,37	2,91	5,35	7
V	$\mu\text{g/l}$	54,96	3,32	7,02	12,77	7
Co	$\mu\text{g/l}$	52,91	2,08	4,41	8,33	7

Tabel 9: verwerking data proefronde eluaat 5, bepaling met ICP-MS.

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
As	$\mu\text{g/l}$	28,56	2,56	5,41	18,95	7
Cd	$\mu\text{g/l}$	4,89	0,41	0,86	17,61	7
Cr	$\mu\text{g/l}$	23,50	0,38	0,81	3,44	7
Cu	$\mu\text{g/l}$	23,75	0,83	1,75	7,38	7
Pb	$\mu\text{g/l}$	48,21	1,99	4,20	8,72	7
Ni	$\mu\text{g/l}$	23,19	1,12	2,36	10,19	7
Zn	$\mu\text{g/l}$	51,99	1,63	3,46	6,65	7
Ba	$\mu\text{g/l}$	47,21	0,99	2,09	4,42	7
Mo	$\mu\text{g/l}$	24,61	0,61	1,29	5,25	7
V	$\mu\text{g/l}$	24,99	0,73	1,55	6,20	7
Co	$\mu\text{g/l}$	4,94	0,33	0,71	14,33	7

Tabel 10: verwerking data proefronde eluaat 6, bepaling met ICP-AES.

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
As	$\mu\text{g/l}$	30,53	4,89	10,35	33,89	7
Cd	$\mu\text{g/l}$	4,93	0,23	0,48	9,72	7
Cr	$\mu\text{g/l}$	28,20	3,22	6,82	24,17	7
Cu	$\mu\text{g/l}$	22,33	2,33	4,93	22,06	7
Pb	$\mu\text{g/l}$	45,66	2,42	5,12	11,20	7
Ni	$\mu\text{g/l}$	22,63	1,70	3,60	15,91	7
Zn	$\mu\text{g/l}$	47,06	6,03	12,76	27,11	7
Ba	$\mu\text{g/l}$	52,56	2,23	4,71	8,96	7
Mo	$\mu\text{g/l}$	29,05	3,75	7,94	27,34	7
V	$\mu\text{g/l}$	29,64	2,51	5,30	17,89	7
Co	$\mu\text{g/l}$	5,06	0,36	0,76	14,93	7

Tabel 11: verwerking data proefronde eluaat 6, bepaling met ICP-MS.

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
As	$\mu\text{g/l}$	10,08	1,37	2,90	28,74	7
Cd	$\mu\text{g/l}$	2,00	0,12	0,25	12,44	7
Cr	$\mu\text{g/l}$	9,95	0,65	1,37	13,72	7
Cu	$\mu\text{g/l}$	9,74	0,62	1,32	13,56	7
Pb	$\mu\text{g/l}$	12,77	1,77	3,76	29,40	7
Ni	$\mu\text{g/l}$	9,40	0,35	0,74	7,89	7
Zn	$\mu\text{g/l}$	11,87	1,47	3,10	26,12	7
Ba	$\mu\text{g/l}$	10,58	0,46	0,97	9,19	7
Mo	$\mu\text{g/l}$	9,81	0,39	0,82	8,38	7
V	$\mu\text{g/l}$	10,49	0,90	1,90	18,08	7
Co	$\mu\text{g/l}$	9,65	0,30	0,63	6,53	7

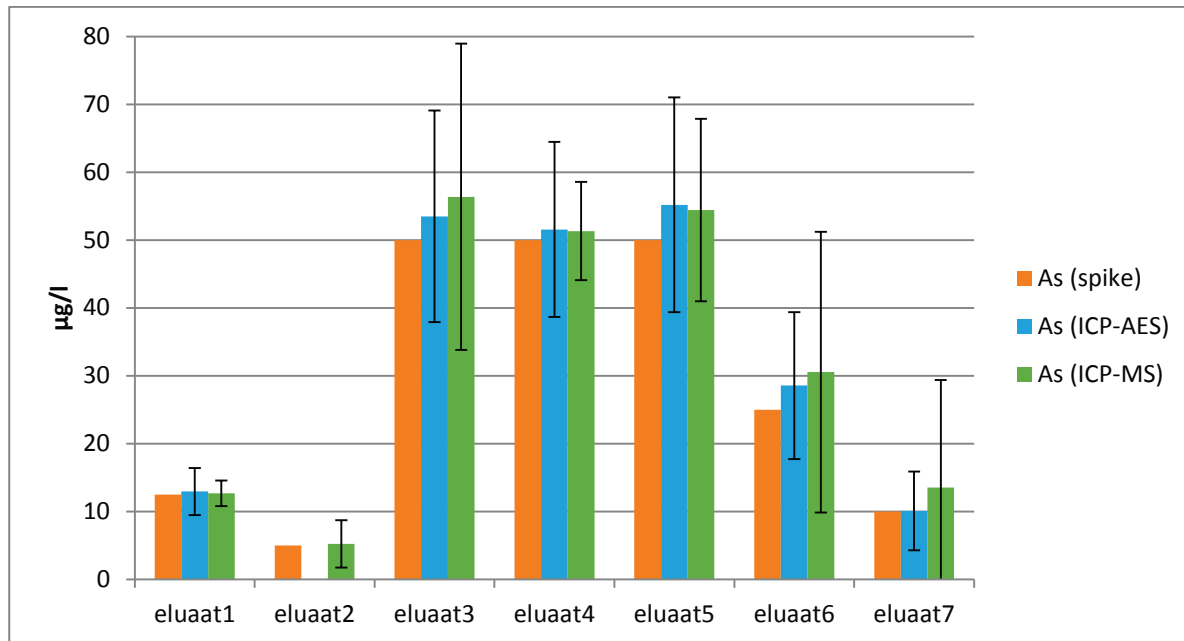
Tabel 12: verwerking data proefronde eluaat 7, bepaling met ICP-AES.

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
As	$\mu\text{g/l}$	13,54	3,74	7,92	58,53	7
Cd	$\mu\text{g/l}$	1,98	0,09	0,19	9,82	7
Cr	$\mu\text{g/l}$	12,81	2,04	4,31	33,63	7
Cu	$\mu\text{g/l}$	8,01	0,61	1,30	16,22	7
Pb	$\mu\text{g/l}$	9,24	0,51	1,08	11,68	7
Ni	$\mu\text{g/l}$	8,55	1,86	3,94	46,08	7
Zn	$\mu\text{g/l}$	10,18	2,26	4,78	46,92	7
Ba	$\mu\text{g/l}$	11,97	0,52	1,09	9,12	7
Mo	$\mu\text{g/l}$	11,85	0,91	1,92	16,24	7
V	$\mu\text{g/l}$	11,30	1,28	2,70	23,92	7
Co	$\mu\text{g/l}$	10,33	0,78	1,65	15,93	7

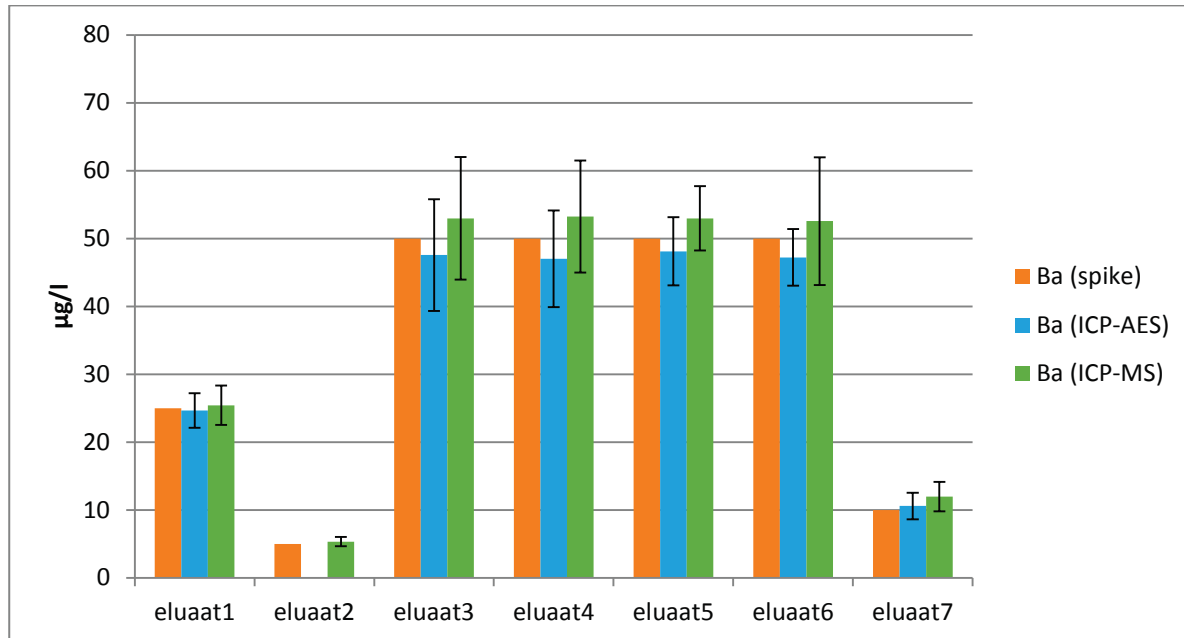
Tabel 13: verwerking data proefronde eluaat 7, bepaling met ICP-MS.

5.3.6. OVERZICHT ANALYTISCHE PRESTATIES PER ELEMENT

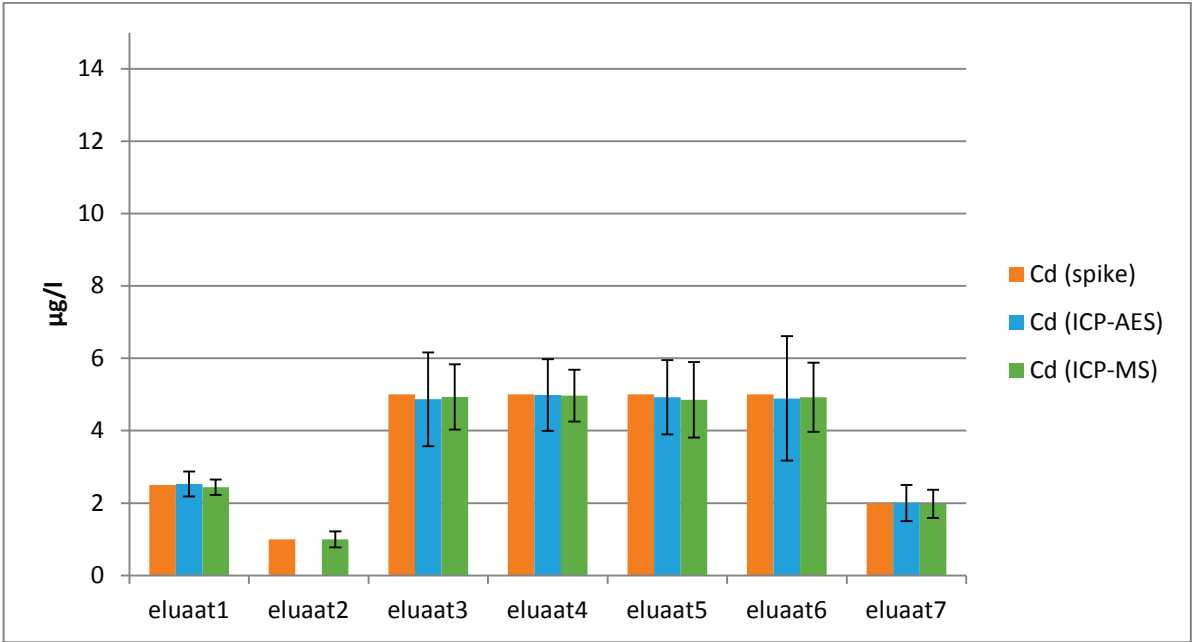
Hieronder wordt per element een samenvatting gegeven van de verwerking, voor de intervalvlaggen werd $2 * \sigma_{\text{groep}}$ uitgezet (zie § 5.3.5).



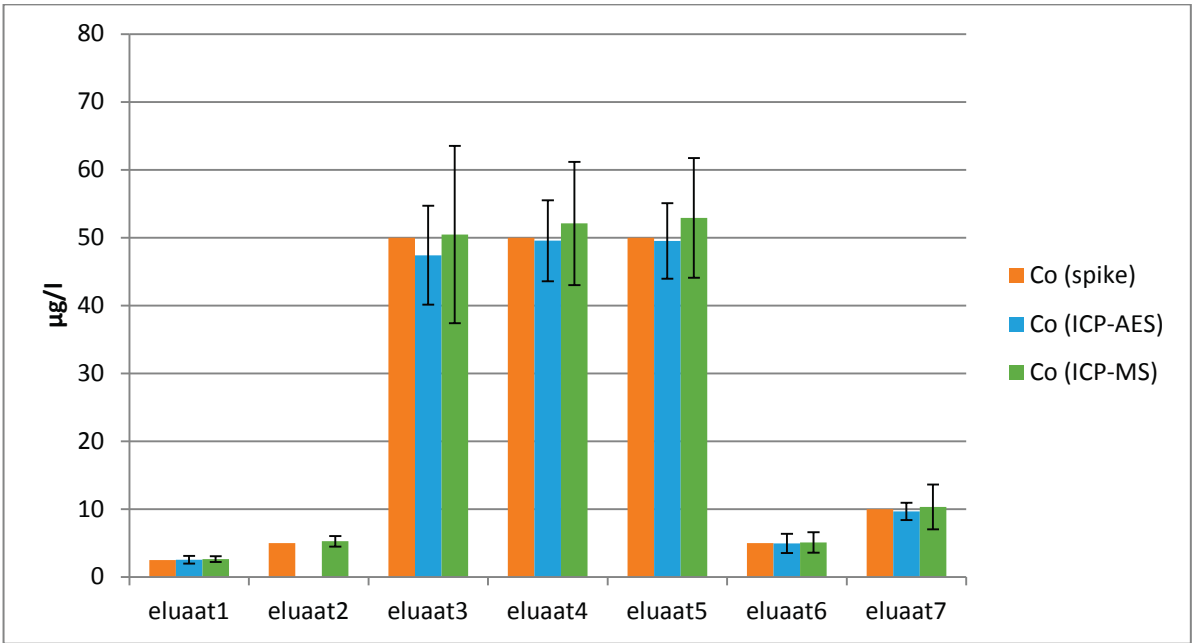
Figuur 32: resultaten proefronde voor de bepaling van As in eluaten (intervalvlag is 95 % CI).



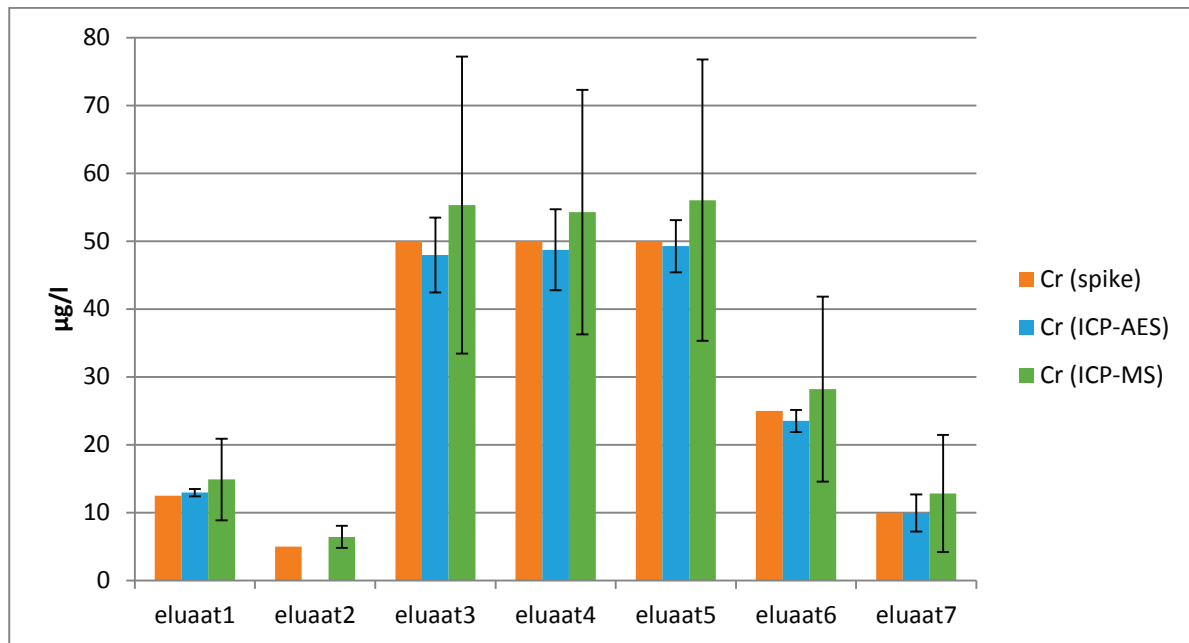
Figuur 33: resultaten proefronde voor de bepaling van Ba in eluaten (intervalvlag is 95 % CI).



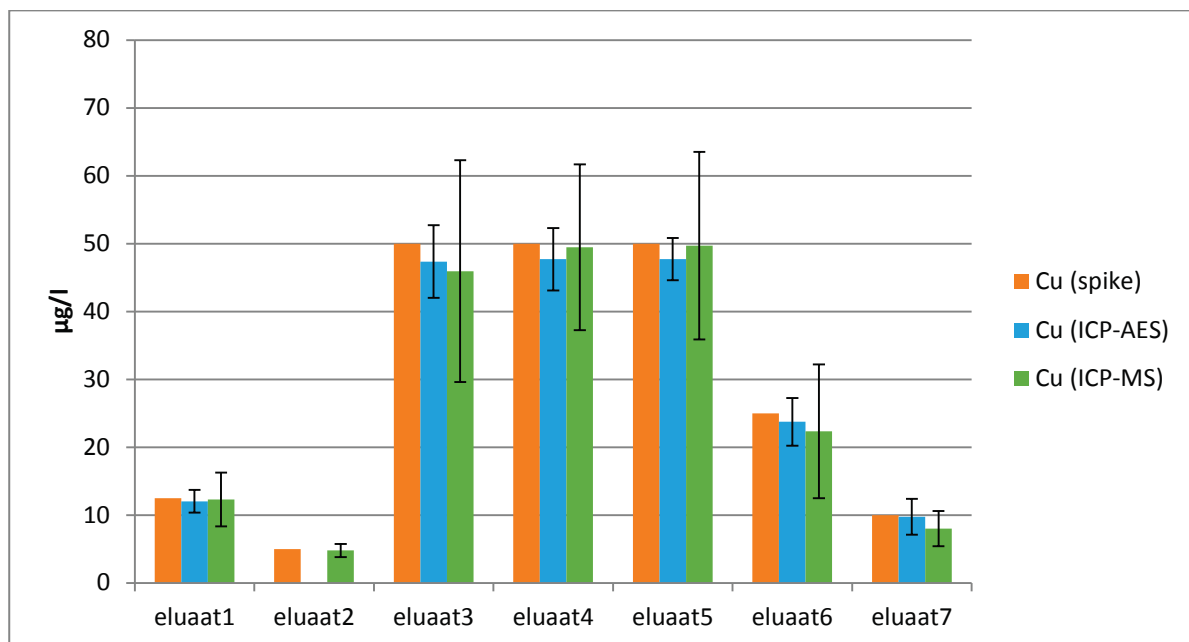
Figuur 34: resultaten proefronde voor de bepaling van Cd in eluaten (intervalvlag is 95 % CI).



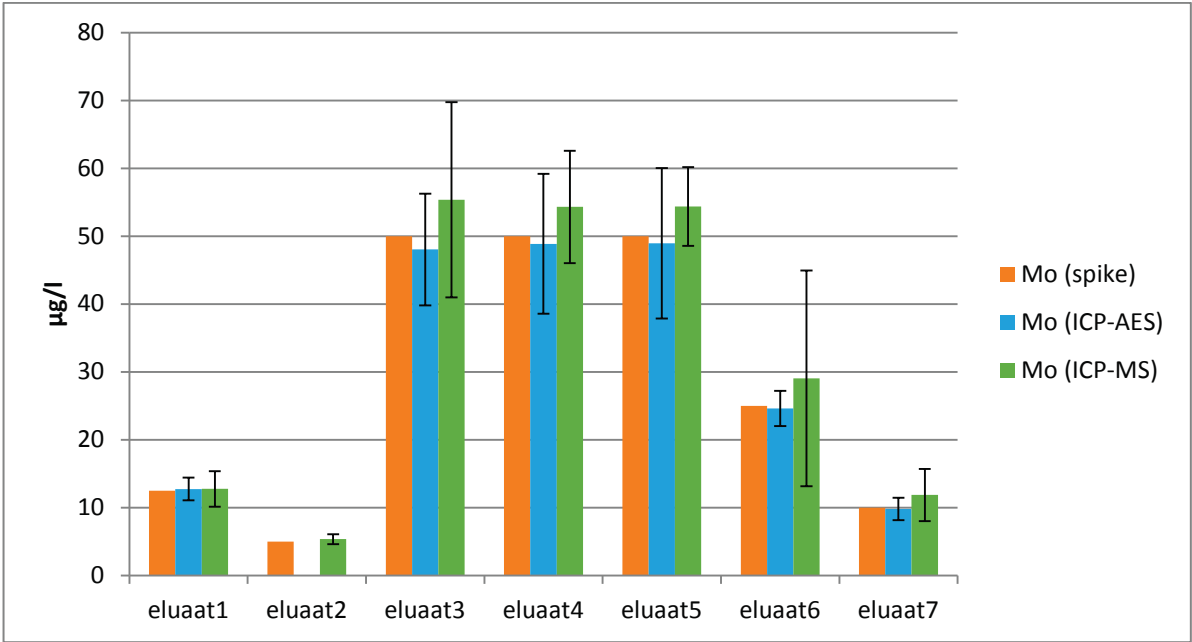
Figuur 35: resultaten proefronde voor de bepaling van Co in eluaten (intervalvlag is 95 % CI).



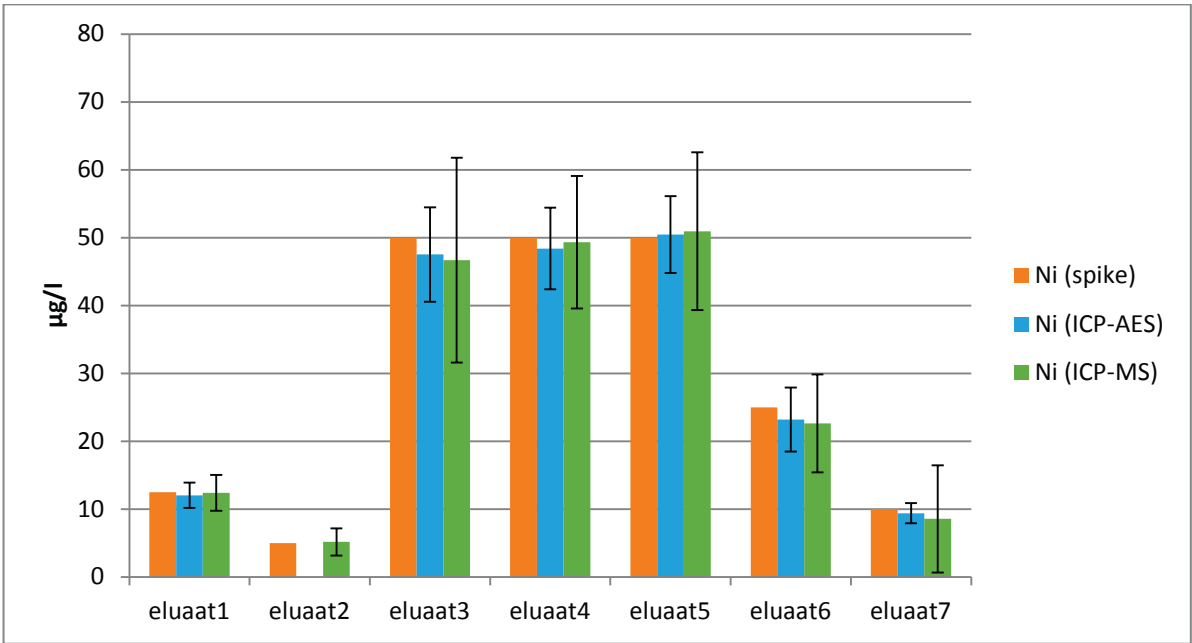
Figuur 36: resultaten proefronde voor de bepaling van Cr in eluaten (intervalvlag is 95 % CI).



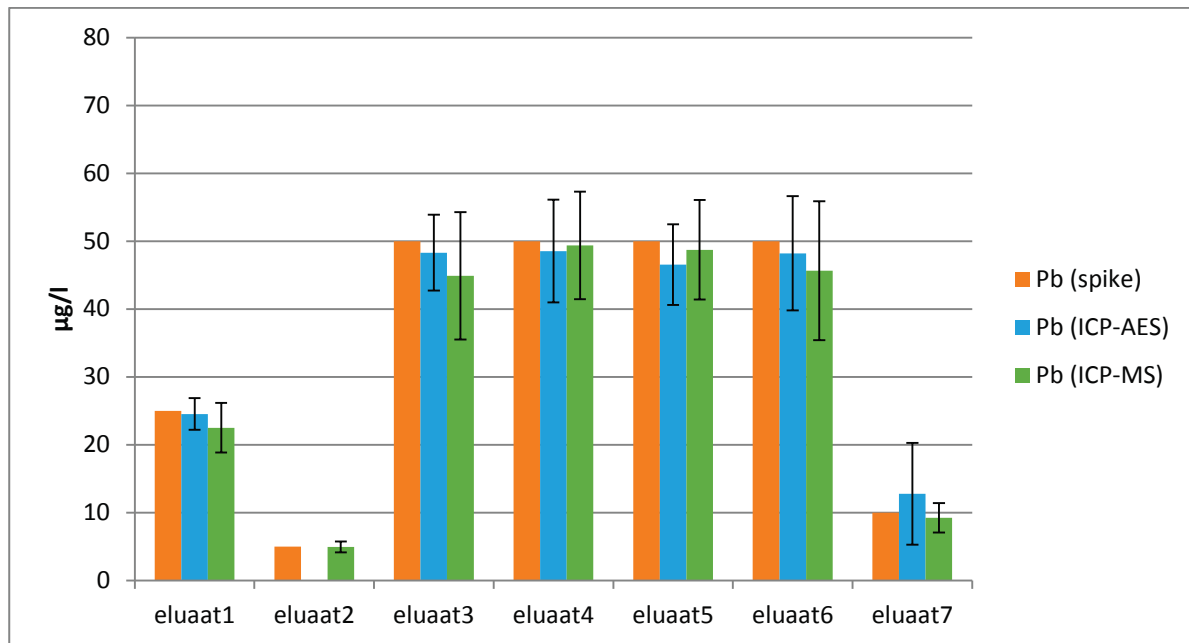
Figuur 37: resultaten proefronde voor de bepaling van Cu in eluaten (intervalvlag is 95 % CI).



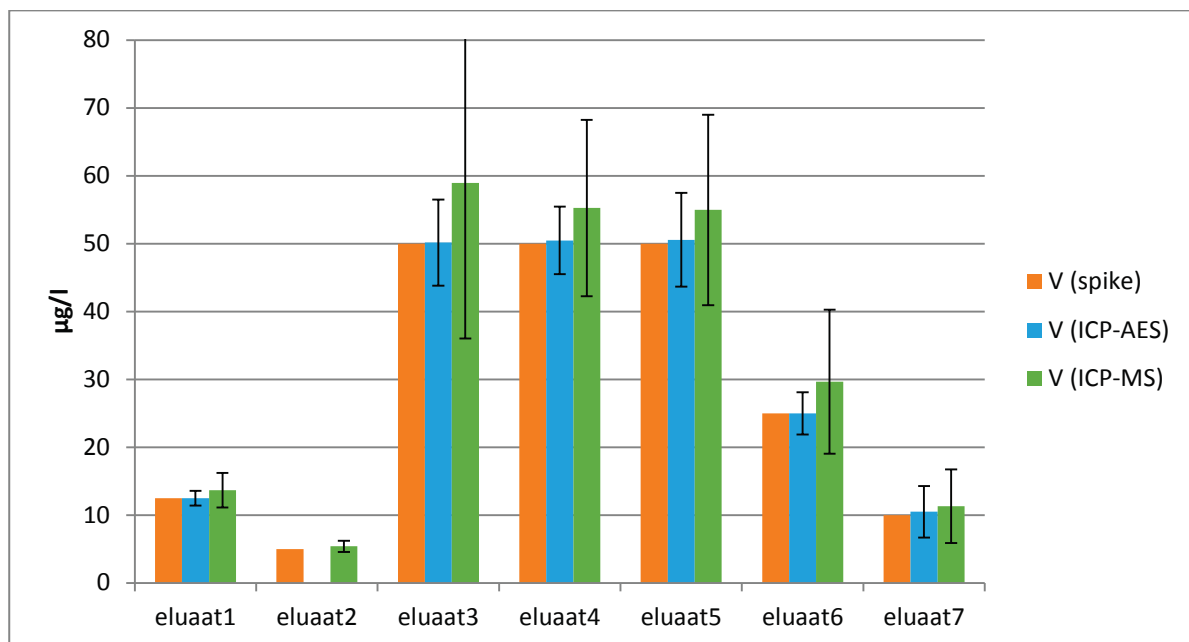
Figuur 38: resultaten proefronde voor de bepaling van Mo in eluaten (intervalvlag is 95 % CI).



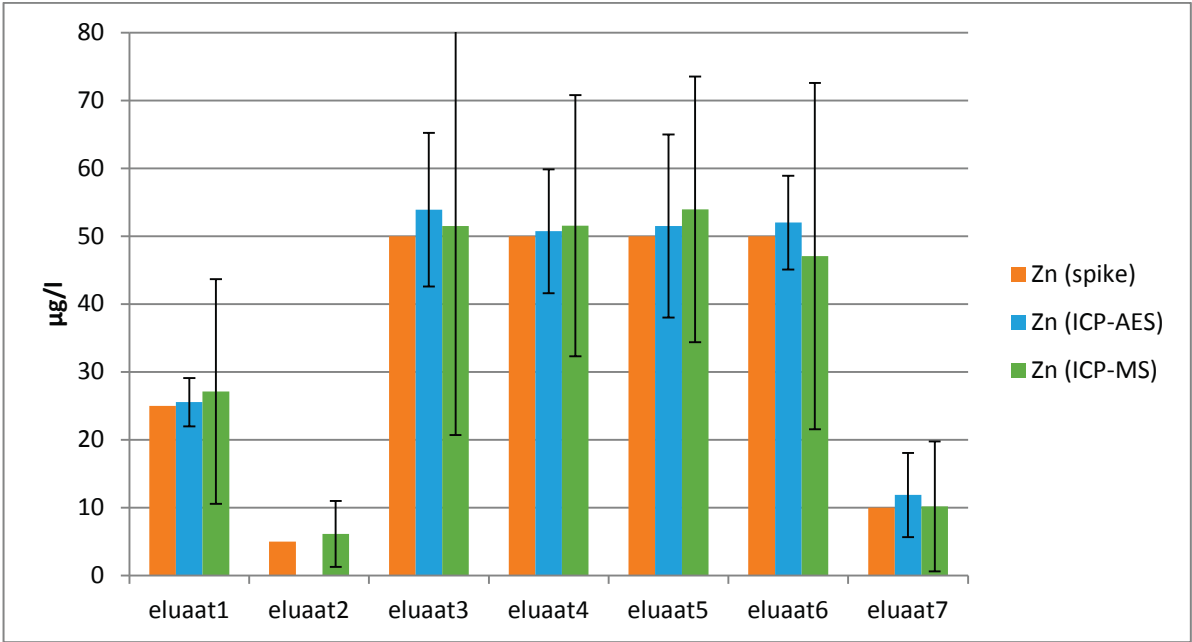
Figuur 39: resultaten proefronde voor de bepaling van Ni in eluaten (intervalvlag is 95 % CI).



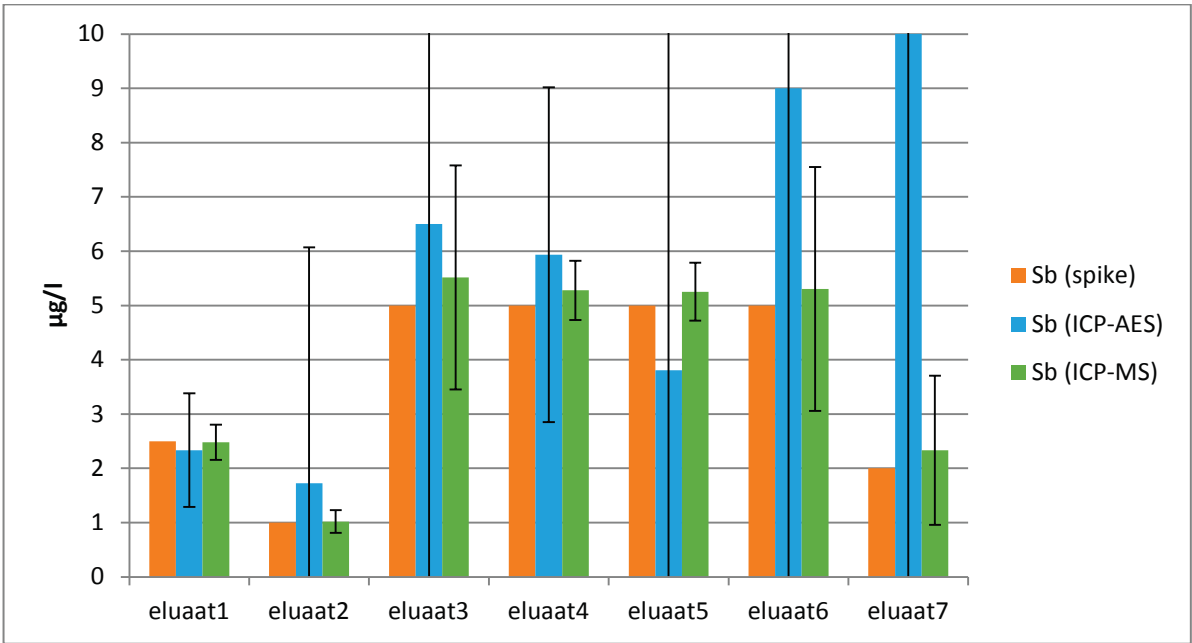
Figuur 40: resultaten proefronde voor de bepaling van Pb in eluaten (intervalvlag is 95 % CI).



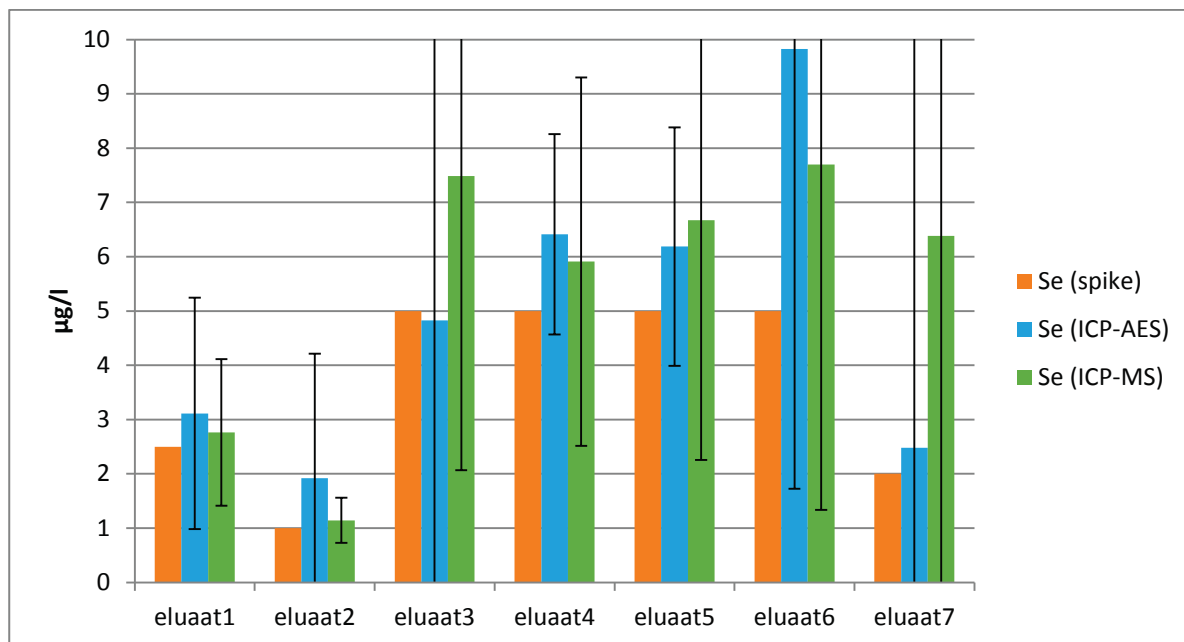
Figuur 41: resultaten proefronde voor de bepaling van V in eluaten (intervalvlag is 95 % CI).



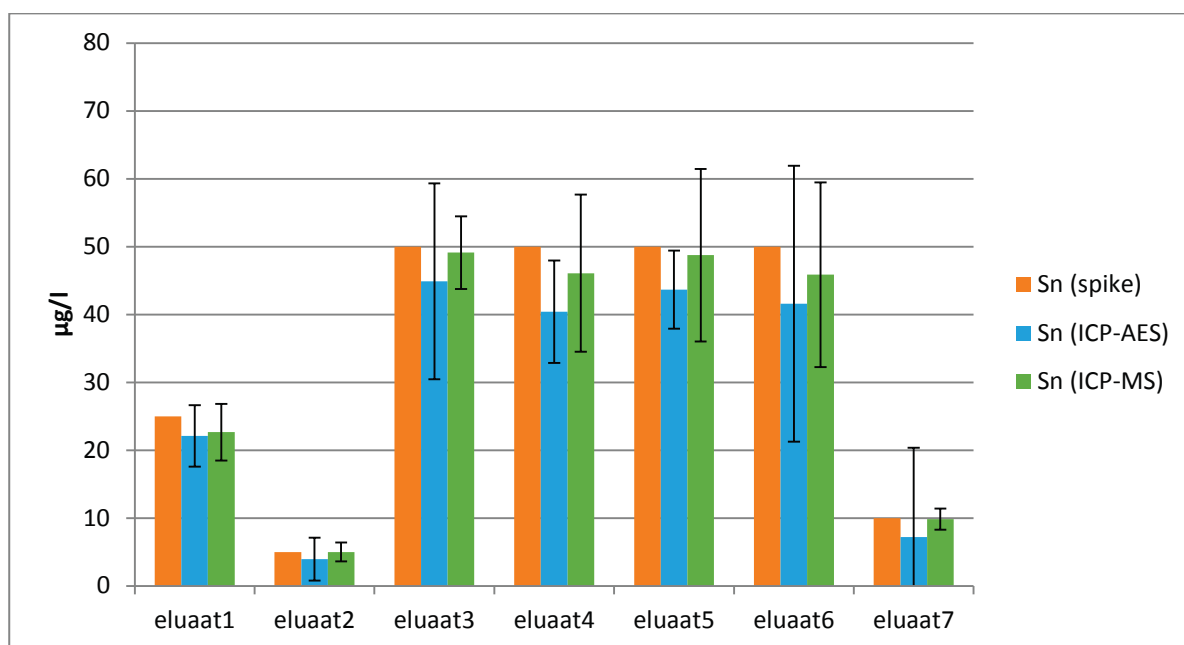
Figuur 42: resultaten proefronde voor de bepaling van Zn in eluaten (intervalvlag is 95 % CI).



Figuur 43: resultaten proefronde voor de bepaling van Sb in eluaten (intervalvlag is 95 % CI).



Figuur 44: resultaten proefronde voor de bepaling van Se in eluaten (intervalvlag is 95 % CI).



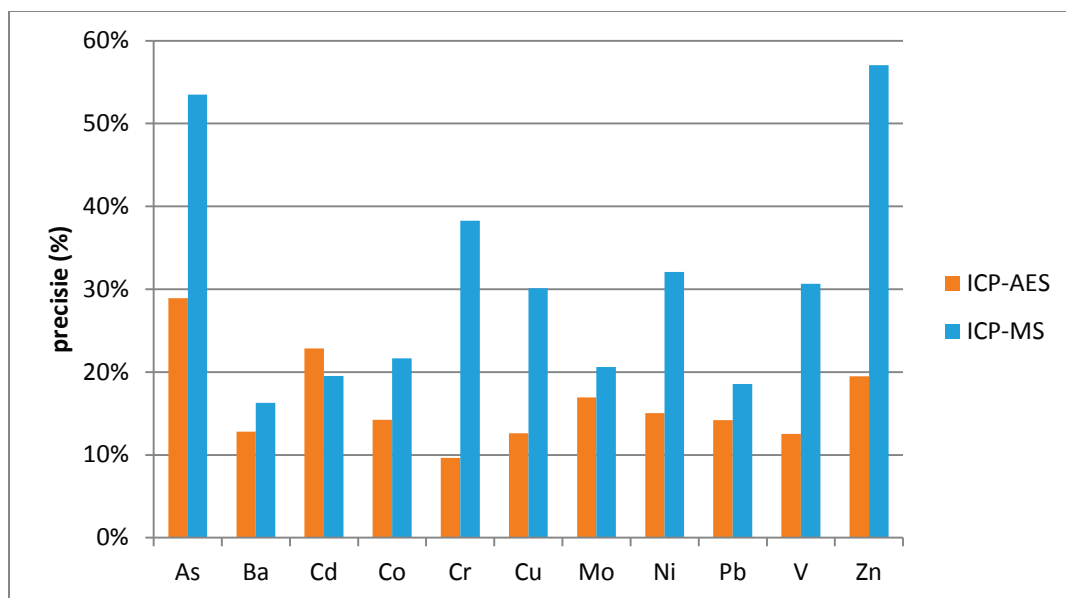
Figuur 45: resultaten proefronde voor de bepaling van Sn in eluaten (intervalvlag is 95 % CI).

5.3.7. BESLUIT PROEFRONDE

Het definiëren van de samenstelling van synthetische eluaten heeft als voordeel dat eenduidige afspraken mogelijk zijn rond het afleiden van bepalingsgrenzen en toetsing met de rapportage-eisen zoals gedefinieerd in CMA 6/A. Voor het afleiden van de bepalingsgrenzen werd zowel voor ICP-AES (synthetisch eluaat 1) als voor ICP-MS (synthetisch eluaat 2) een monster naar de erkende laboratoria opgestuurd. Deze monsters dienden in 5-voud te worden geanalyseerd onder reproduceerbaarheidscondities (verschillende kalibraties).

Bij de bepaling van elementen met ICP-MS voldoen de 75 percentielwaarden van de door de erkende laboratoria gerapporteerde bepalingsgrenzen (voor Cd, Sb, Se, Ni, As, Cr, Mo, Pb, Cu, Zn en Ba) aan de rapportagegrens-eisen gedefinieerd in CMA 6/A. Dit geldt ook voor ICP-AES met uitzondering van Sb en Se (enkel gevraagd CMA/2/II/A.12, uitloging van granulaire materialen en slib).

Eluaten 3, 4, 5 en 6 werden gespiked op een concentratieniveau rond de “normwaarde” en bevatten een zwaar zout beladen matrix (95 en 99 percentiel). De mediaan waarde van de spreidingen ($2 \times \text{RSD}\%$, precisie, 95 % CI) voor deze 4 eluaten is uitgezet in onderstaande figuur.



Figuur 46 : mediaan waarde van precisie proefronde eluaat analyses (eluaten 3, 4, 5 en 6).

De resultaten van de proefronde geven aan dat de spreiding tussen de ICP-AES bepalingen ca. een factor 2 kleiner zijn dan tussen de ICP-MS bepalingen.

Voor het ondervangen van niet spectrale interferenties – en te voldoen aan het criterium terugvinding interne standaard > 70 % - werd bij de bepaling met ICP-AES een maximale verdunningsfactor van 5 door de laboratoria gerapporteerd.

De grotere spreiding (precisie) die wordt vastgesteld bij de ICP-MS data in vergelijking met de ICP-AES data in de proefronde is waarschijnlijk te wijten aan een combinatie van grotere verdunning van de eluaten (grotere invloed contaminatie/procedure blanco) en het onvoldoende ondervangen van spectrale interferenties (ArCl^+ , ClO^+ , ...). Daarnaast dient ook te worden opgemerkt dat er een duidelijk verschil werd vastgesteld in de kwaliteit (juistheid) van de ICP-MS data tussen de laboratoria. Dit is hoogstwaarschijnlijk te wijten aan het verschil in expertise en het type instrument dat gebruikt werd.

Deze data bevestigen dat, hoewel ICP-MS een uiterst gevoelige methode is voor de bepaling van elementen in water, de matrix (zoutbelasting) voor ongewenste spectrale en niet-spectrale interferenties zorgt, waarvoor bijkomende optimalisatie (validatie) noodzakelijk is. Hiervoor kunnen de synthetische eluaten, aangemaakt voor de proefronde, door de erkende laboratoria verder worden gebruikt.

HOOFDSTUK 6. INNOVATIEVE METHODES TER ONDERVANGING VAN NIET-SPECTRALE INTERFERENTIES

De data van de proefronde bevestigen dat, hoewel ICP-MS een uiterst gevoelige methode is voor de bepaling van elementen in water, de matrix (zoutbelasting) voor ongewenste spectrale en niet-spectrale interferenties zorgt. In dit hoofdstuk worden de resultaten van het bijkomend onderzoek naar alternatieve monsterintroductiesystemen voor ICP-MS ter ondervanging van matrix effecten (bv. “flow injection analysis”) beschreven. De data van de proefronde bevestigen dat ICP-AES te weinig gevoelig is voor de bepaling van Se en Sb in eluaten. In dit hoofdstuk wordt bijkomend onderzoek uitgevoerd naar alternatieve monsterintroductiesystemen (hydride) ter verhoging van de gevoeligheid.

6.1. SYNTHETISCHE ELUATEN

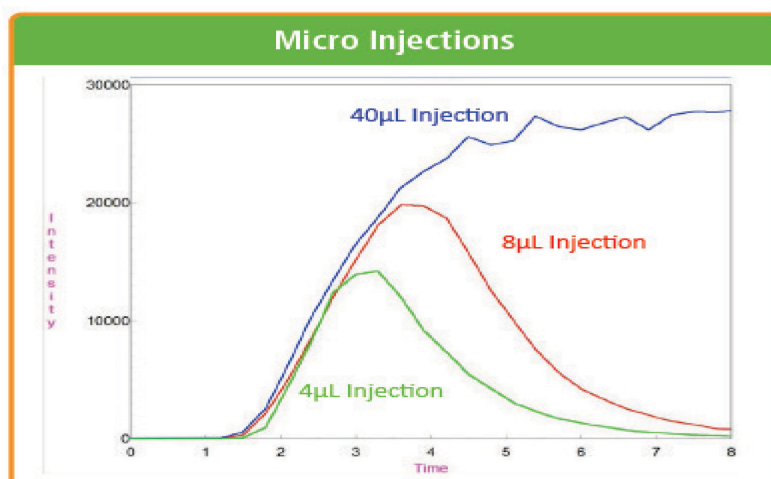
Voor de typische matrix van een eluaat werden data van geleidbaarheid opgevraagd aan de erkende laboratoria enerzijds en data afkomstig uit AP04 (Nederland) gebruikt anderzijds (zie ook § 4.2). De strengste uitlooggrenzen voor elementen zijn samengevat in onderstaande tabel. Voor sommige elementen is de uitlooggrens voor afvalstoffen die aanvaardbaar zijn op stortplaatsen voor inerte afvalstoffen (VLAREM II Artikel 5.2.4.1.7. §4) strenger dan VLAREMA bouwstof bijlage 2.3.2.B. voor V en Co zijn de respectievelijke uitloogwaarden 80 en 20 µg/l gebruikt als toetsingswaarden (0.8 en 0.2 mg/kg ds) bij kolomproef bouwstof maar deze staan niet in het huidige normenkader (wel in voorstel VLAREMA 4bis).

	CMA rapportagegrens	VLAREMA bijlage 2.3.2.B VLAREM II Artikel 5.2.4.1.7. §4	VLAREMA voorstel
	µg/l	µg/l	µg/l
As	15	50	80
Cd	1,5	3	3
Cr	10	50	260
Cu	10	50	80
Hg	0.5	1	
Pb	20	50	130
Ni	10	40	75
Zn	50	280	280
Sb	3	6	100
Ba	400	2000	2000
Mo	15	50	5500
V		80	250
Co		20	50
Se	5	10	200
Sn			100

		eluaat 1	eluaat 2	eluaat 3	eluaat 4	eluaat 5	eluaat 6
	stock oplossing elementen	Laboratory control sample (low matrix)	Laboratory control sample (high matrix)	Interference Check solution	LOQ sample (low matrix)	LOQ sample (low matrix)	LOQsample (high matrix)
	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
As	50	50	50		12,5	5	12,5
Cd	5	5	5		1,25	0,5	1,25
Cr	50	50	50		12,5	5	12,5
Cu	50	50	50		12,5	5	12,5
Hg	1	1	1		0,25	0,1	0,25
Pb	50	50	50		12,5	5	12,5
Ni	50	50	50		12,5	5	12,5
Zn	50	50	50		12,5	5	12,5
Sb	5	5	5		1,25	0,5	1,25
Ba	50	50	50		12,5	5	12,5
Mo	50	50	50		12,5	5	12,5
V	50	50	50		12,5	5	12,5
Co	25	25	25		6,25	2,5	6,25
Se	10	10	10		2,5	1	2,5
	stock oplossing matrix						
	g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
natriumchloride	NaCl	44	440	4400	440	440	4400
calciumchloride	CaCl ₂	22,3	223	2230	223	223	2230
kaliumchloride	KCl	56	560	5600	560	560	5600
natriumnitraat	NaNO ₃	1,36	13,6	136	13,6	13,6	136
natriumacetaat	NaOAc	6,64	66,4	664	66,4	66,4	664

6.2. FLOW INJECTION ANALYSIS ICP-MS

Doorstroomanalyse (flow injection analysis, FIA), de injectie van kleine afzonderlijke monstervolumes in een gesegmenteerde dragerstroom, kan zonder verstoppingsproblemen worden gebruikt voor de directe analyse van zeewater en andere oplossingen met een hoog TDS-gehalte. Bovendien is het FI-verdeelstuk een volledig gesloten systeem, zodat contaminatie minimaal blijft en automatisering praktisch is om de analysetijd te verminderen en de monsterdoorvoer te verhogen. Aan de andere kant kan de gevoeligheid eronder lijden als tegelijkertijd aanzienlijke dilutie plaatsvindt. Bovendien is een snel gegevensverwerkingssysteem vereist om het resulterende transiënte signaal vast te leggen, zodat over de piek 10 tot 20 aflezingen kunnen worden gemaakt. Ook is software nodig voor verwerking van het transiënte signaal. FAST FIAS (Perkin Elmer) is een voorbeeld van een geautomatiseerd micro-injectiesysteem voor analyse van monsters met een hoog TDS-gehalte.



Figuur 47: Micro-injectieprofielen voor injecties van 4, 8 en 40 µl. Kleine (4 µl) snelle monsterinjecties met een korte residentietijd (3 sec.) in het plasma worden als transiënte signalen gemeten door het piekgebied te integreren.

De zoutophoping op de interface kegels van het ICP-MS instrument (cones) wordt beperkt omdat er alleen discrete injecties worden gemaakt in een drager die continu als spoelmiddel fungeert. De geobserveerde matrixonderdrukking is minimaal, zelfs bij analyse van monsters met hoge TDS. Afhankelijk van het verdeelstuk kan meer of minder dilutie automatisch worden uitgevoerd in het proces.

6.2.1. INSTELLINGEN DOORSTROOMANALYSE ICP-MS

Door het VITO laboratorium werden alle eluaten in 6-voud geanalyseerd met doorstroomanalyses ICP-MS (Nexion 300s, Perkin Elmer). Bij de analyse werd via de ESI SC4 DX Prep-Fast autosampler volgende interne standaarden toegevoegd (verhouding 1:5): Ge, In, Rh en Tb. De concentratie van de elementen in de interne standaard oplossing bedraagt 100 µg/l voor In, Rh en Tb en 1000 mg/l voor Ge. Volgende elementen en interne standaarden werden geselecteerd.

Massa/Mode
As_KEDLF 75
Ba_KED 137
Cd_KEDHF 114

Massa/Mode
Co_KEDHF 59
Cr_KEDHF 52
Cu_KEDHF 63
Hg_KEDLF 202
Mo_KEDLF 95
Ni_KEDHF 60
Pb_KEDLF 208
Sb_KEDLF 121
Se_KED 82
V_KEDHF 51
Zn_KEDHF 68

Volgende instellingen werden gebruikt voor de ICP-MS methode:

Parameter	Value
RF power	1500 Watt
Plasma Gas flow	18 l/min
Auxiliary gas flow	1.2 ml/min
Nebuliser gas flow	0.96-098 l/min daily optimization
DRC gas flow	NH ₃ 0.6 ml/min
Rpq DRC	0.7 (0.45 for Ti49 and Mn55)
KEDHF gas flow	He 5.2ml/min
KEDLF gas flow	He 4.2 ml/min
KED gas flow	He 1.0 ml/min
Rpq KED	0,25
In115	>55000 Cts/sec
Be9	>4000 Cts/sec
U238	>35000 Cts/sec
CeO/Ce	<0.015
Ce++/Ce	<0.030
Bkgd massa 220	<1
Detector mode	Dual
Autolens	on
Replicates	3
Sweeps	1
Readings	60
Dwell time	Van 10 tot 50 ms depending on injection time
Spraychamber	Peltier cooled Baffled glass Spraychamber
Nebuliser	ESI Fast Fias PFA concentric Nebulizer
Pump Speed	-7 rpm
Pump Tubing	Orange green
Debiet	0.25 ml/min
Sample flush	0 sec
Read delay	0 sec
Wash	15 sec
Autosampler	ESI SC4 DX Prep-fast

Parameter	Value
Loop size	1500 µl

Bijkomend werden volgende instelling van het doorstroomanalysesysteem gebruikt.

Action	Fast Fias 2000 ms
Delay	2 sec.
Trigger instrument	
Delay	1 sec.
Inject	2 sec.
Delay	8 sec.

6.2.2. RESULTATEN DOORSTROOMANALYSE ICP-MS

Voor de bepaling van de LOQ werden in zes meetreeksen (afzonderlijke kalibraties) de eluaten 4, 5 en 6 geanalyseerd. Op basis van 6 * st. dev. op de gemeten concentratie werd de LOQ berekend. Het vooropgesteld criterium is dat de waarde van de berekende LOQ < wettelijke rapportagegrens (RG).

	Wettelijke RG	LOQ sample (low matrix)	LOQ sample (low matrix)	LOQ sample (high matrix)
		Eluaat 4	Eluaat 5	Eluaat 6
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
As	15	8,0	2,3	5,3
Ba	400	6,0	1,3	5,6
Cd	1,5	0,53	0,17	0,59
Co		0,9	0,6	0,7
Cr	10	2,5	1,4	3,5
Cu	10	3,4	2,0	3,2
Mo	15	4,8	1,9	3,3
Ni	10	3,0	1,3	3,8
Pb	20	5,6	1,0	2,2
Sb	3	0,37	0,15	0,50
Se	5	2,0	2,6	14,0
V		2,9	2,1	6,9
Zn	50	5,5	4,6	2,9

Enkel in het geval van eluaat 6 kan de vooropgestelde rapportagegrens voor Se niet worden gehaald. Er werd een bijkomende optimalisatie uitgevoerd, waarbij een gasmengsel 4 % H₂/ 96 % He werd gebruikt in DRC mode. Het gasdebiet werd zodanig ingesteld dat een optimale signaal ruis ratio werd gevonden tussen de matrix oplossing met en zonder Se spike (ca. 7,2 ml/min). Voor Se⁸² werd op deze manier een LOQ van 4,0 µg/l berekend.

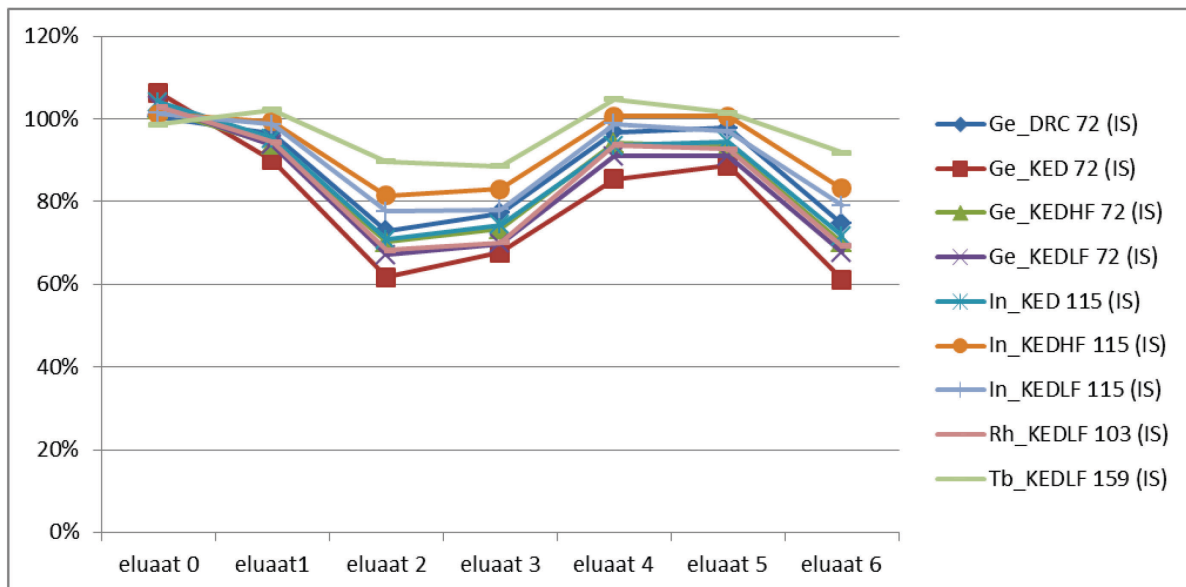
De juistheid van de bepalingen (afwijking t.o.v. de theoretische waarde) in de eluaat oplossingen voor deze elementen is samengevat in Tabel 14 (eluaat 0 is eluaat 1 zonder matrix elementen). De hoge waarden voor Ba zijn waarschijnlijk te wijten aan contaminatie van de matrixoplossing.

Tabel 14: gemiddelde (N=6) concentraties bepaald in de 6 synthetische eluaten met doorstroomanalyse ICP-MS.

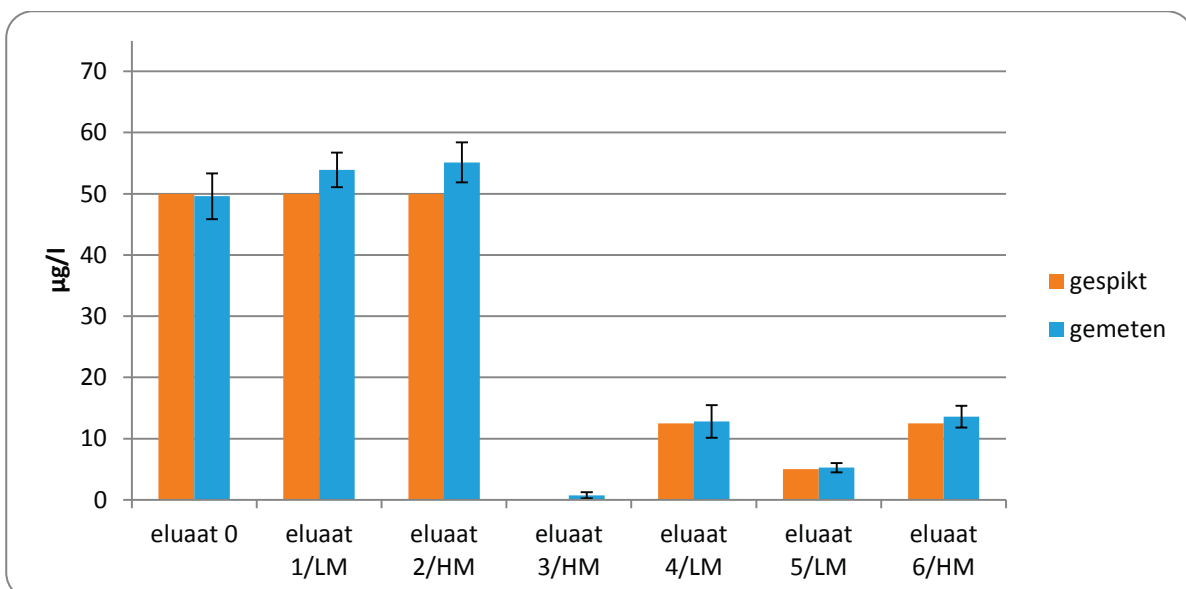
	gespikt	gespikt	gespikt	gespikt	gespikt	gespikt	gespikt	eluaat 0	eluaat1	eluaat 2	eluaat 3	eluaat 4	eluaat 5	eluaat 6
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
As	50	50	50		12,5	5	12,5	49,6	53,9	55,1	0,8	12,8	5,3	13,6
Ba	50	50	50		12,5	5	12,5	48,8	57,1	74,9	13,6	14,8	6,9	29,3
Cd	5	5	5		1,25	0,5	1,25	5,3	5,2	5,0	0,2	1,3	0,5	1,3
Co	25	25	25		6,25	2,5	6,25	25,9	26,1	25,9	0,0	6,1	2,5	6,2
Cr	50	50	50		12,5	5	12,5	52,2	53,6	53,2	0,2	12,3	5,3	12,8
Cu	50	50	50		12,5	5	12,5	51,6	51,7	47,7	0,1	12,0	5,0	11,7
Mo	50	50	50		12,5	5	12,5	49,6	54,5	58,5	0,2	12,9	5,5	14,2
Ni	50	50	50		12,5	5	12,5	51,6	50,6	48,3	0,2	12,0	5,0	11,8
Pb	50	50	50		12,5	5	12,5	50,1	50,6	48,4	1,7	12,1	5,2	12,8
Sb	5	5	5		1,25	0,5	1,25	5,2	5,4	5,3	0,1	1,3	0,5	1,3
Se	10	10	10		2,5	1	2,5	10,2	11,2	10,7	1,2	2,2	1,2	2,2
V	50	50	50		12,5	5	12,5	51,1	53,8	55,4	-0,2	12,2	5,1	13,0
Zn	50	50	50		12,5	5	12,5	50,7	53,8	49,0	1,7	12,1	5,1	11,9

	gespikt	gespikt	gespikt	gespikt	gespikt	gespikt	gespikt	eluaat 0	eluaat1	eluaat 2	eluaat 3	eluaat 4	eluaat 5	eluaat 6
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	%	%	%	%	%	%	%
As	50	50	50		12,5	5	12,5	99%	108%	110%		102%	105%	109%
Ba	50	50	50		12,5	5	12,5	98%	114%	150%		118%	138%	234%
Cd	5	5	5		1,25	0,5	1,25	106%	105%	101%		104%	104%	104%
Co	25	25	25		6,25	2,5	6,25	103%	104%	104%		98%	101%	99%
Cr	50	50	50		12,5	5	12,5	104%	107%	106%		99%	105%	103%
Cu	50	50	50		12,5	5	12,5	103%	103%	95%		96%	101%	93%
Mo	50	50	50		12,5	5	12,5	99%	109%	117%		103%	110%	113%
Ni	50	50	50		12,5	5	12,5	103%	101%	97%		96%	99%	95%
Pb	50	50	50		12,5	5	12,5	100%	101%	97%		97%	104%	102%
Sb	5	5	5		1,25	0,5	1,25	103%	108%	106%		102%	107%	107%
Se	10	10	10		2,5	1	2,5	102%	112%	107%		88%	117%	90%
V	50	50	50		12,5	5	12,5	102%	108%	111%		98%	101%	104%
Zn	50	50	50		12,5	5	12,5	101%	108%	98%		97%	101%	95%

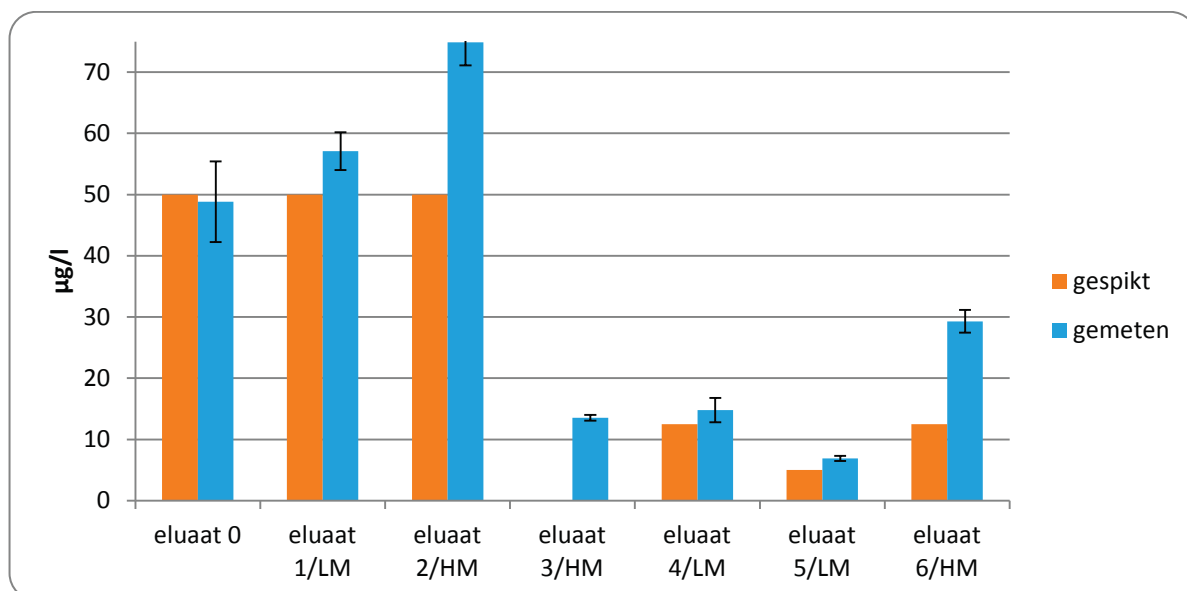
De terugvindingen van de interne standaarden in de verschillende synthetische eluaten zijn in onderstaande figuur samengevat.



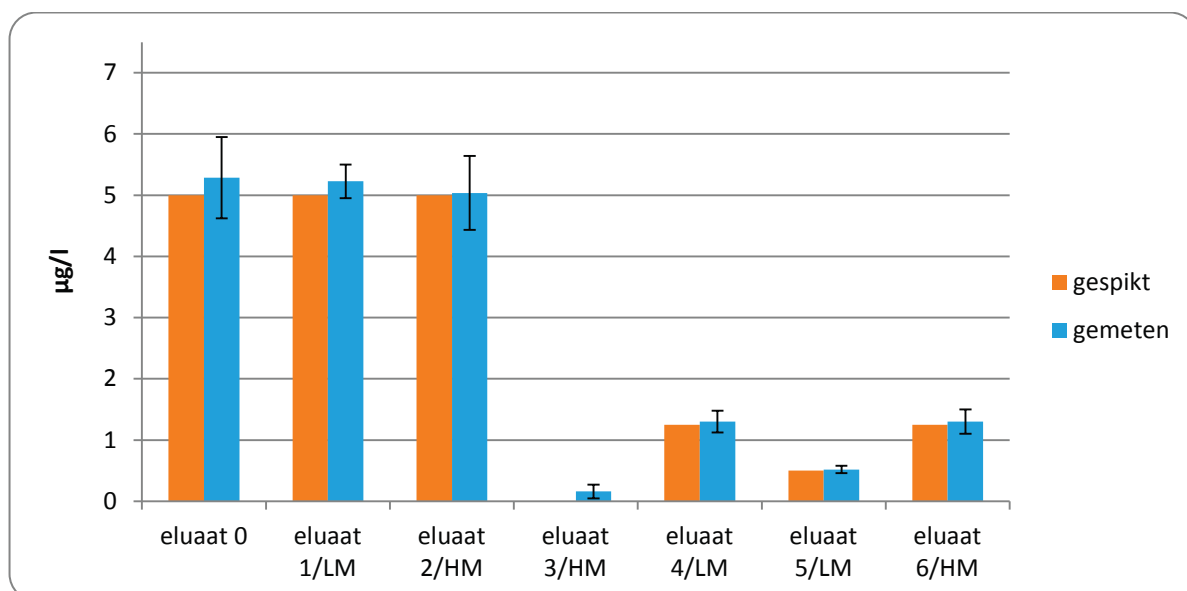
In volgende figuren zijn per element de gemiddelde resultaten van de 6 metingen op elk van de verschillende eluaten weergegeven (interval: 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities).



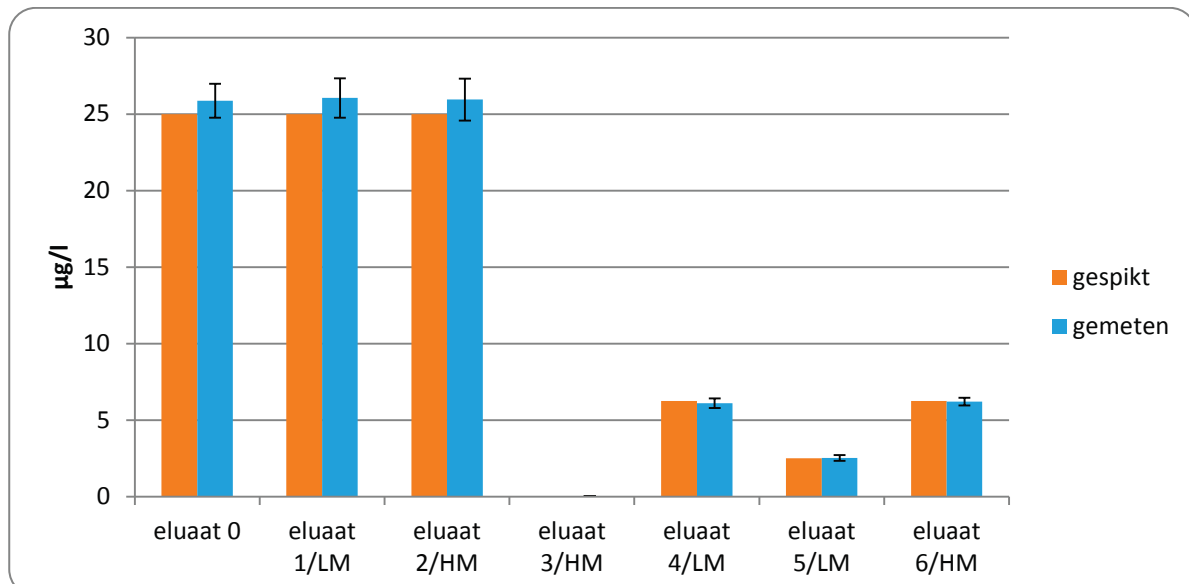
Figuur 48 : gespikte en gemiddelde As gehalten (N=6) bepaald met doorstroomanalyse (2 sec) ICP-MS op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).



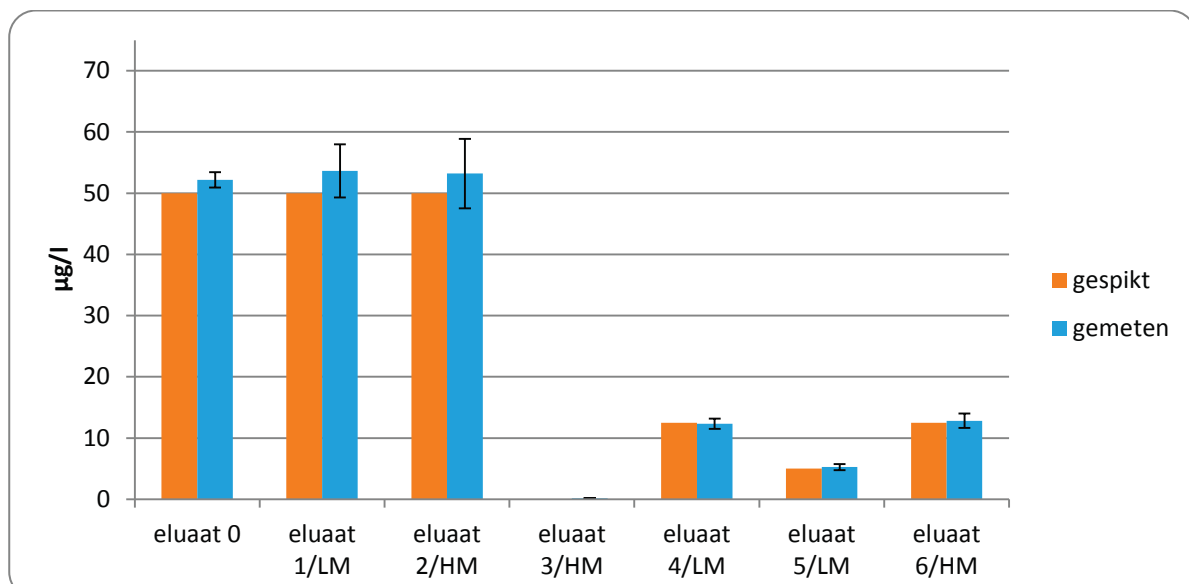
Figuur 49 : gespikte en gemiddelde Ba gehalten ($N=6$) bepaald met doorstroomanalyse (2 sec) ICP-MS op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).



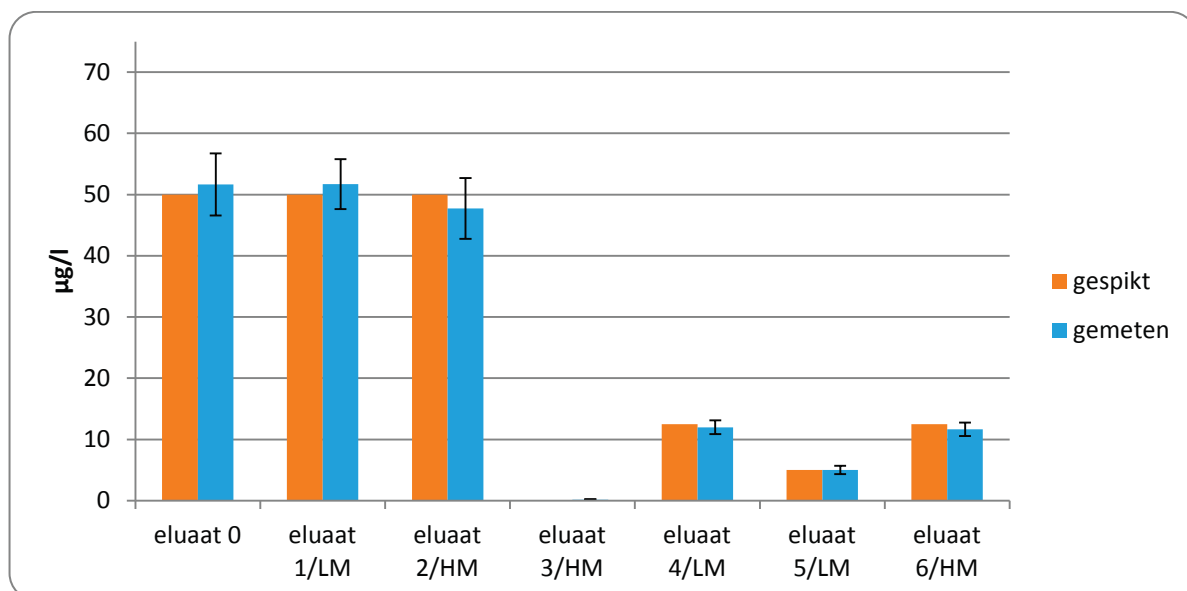
Figuur 50 : gespikte en gemiddelde Cd gehalten ($N=6$) bepaald met doorstroomanalyse (2 sec) ICP-MS op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).



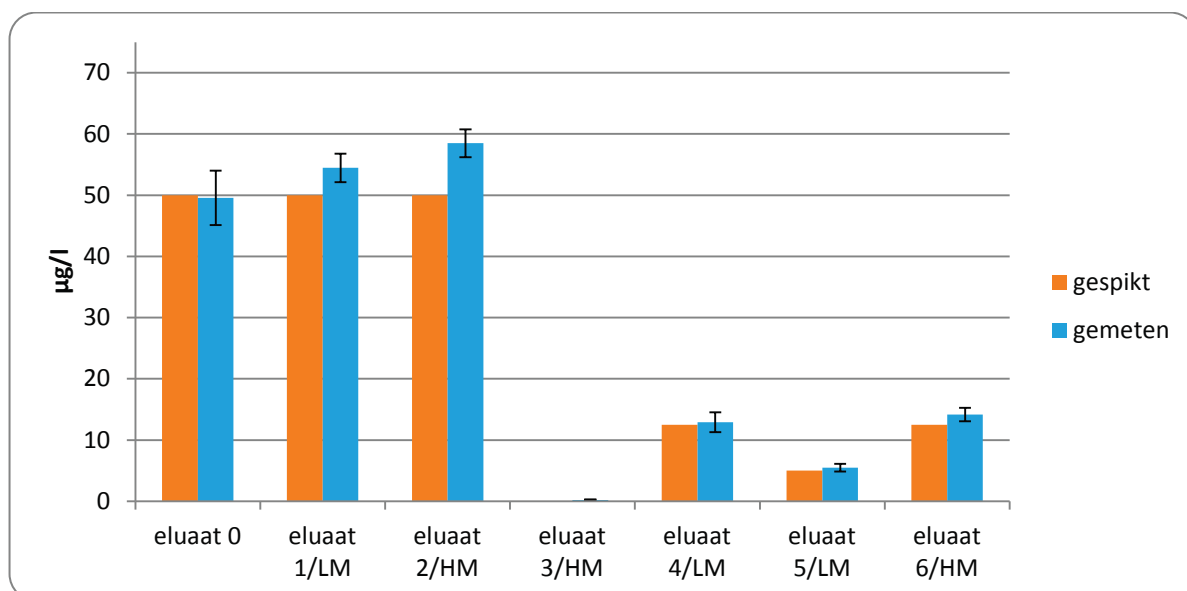
*Figuur 51 : gespikte en gemiddelde Co gehalten (N=6) bepaald met doorstroomanalyse (2 sec) ICP-MS op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).*



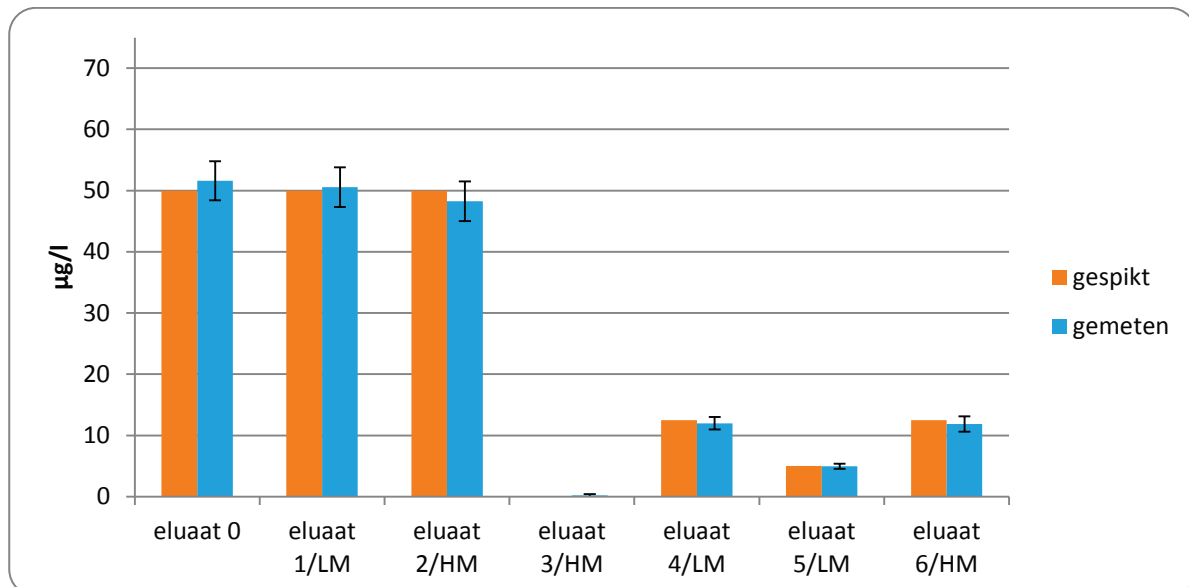
*Figuur 52 : gespikte en gemiddelde Cr gehalten (N=6) bepaald met doorstroomanalyse (2 sec) ICP-MS op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).*



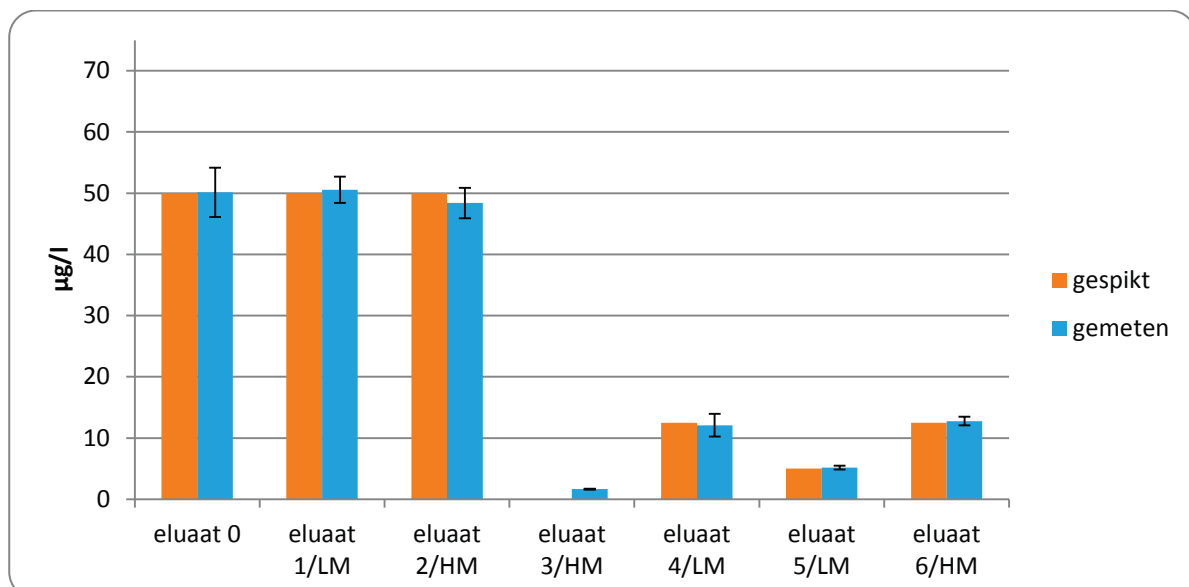
Figuur 53 : gespikte en gemiddelde Cu gehalten ($N=6$) bepaald met doorstroomanalyse (2 sec) ICP-MS op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).



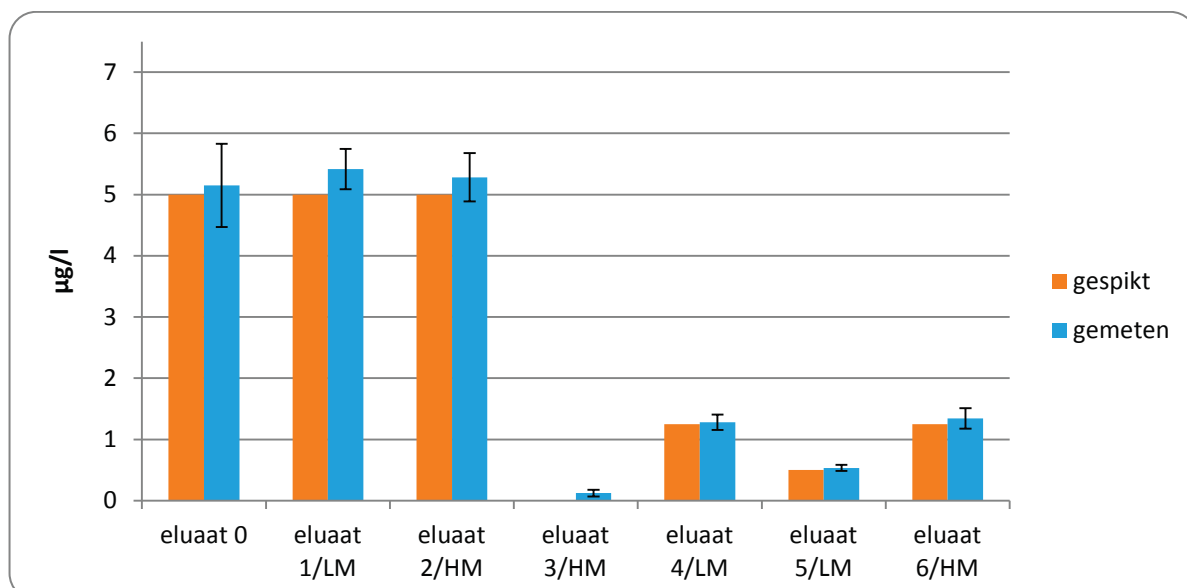
Figuur 54 : gespikte en gemiddelde Mo gehalten ($N=6$) bepaald met doorstroomanalyse (2 sec) ICP-MS op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).



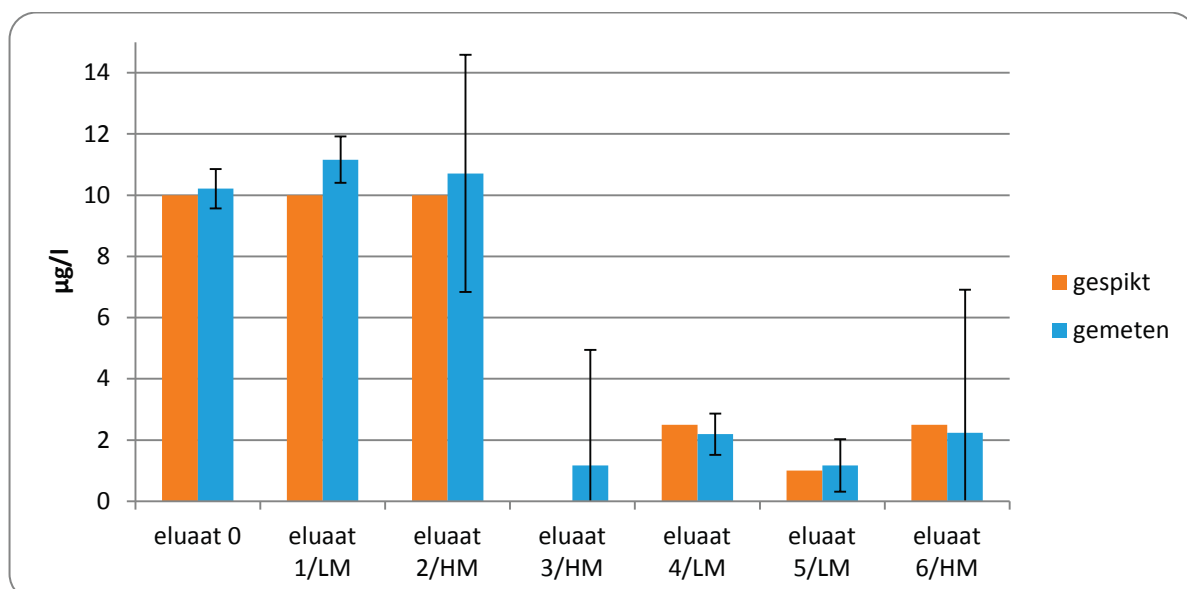
*Figuur 55 : gespikte en gemiddelde Ni gehalten (N=6) bepaald met doorstroomanalyse (2 sec) ICP-MS op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).*



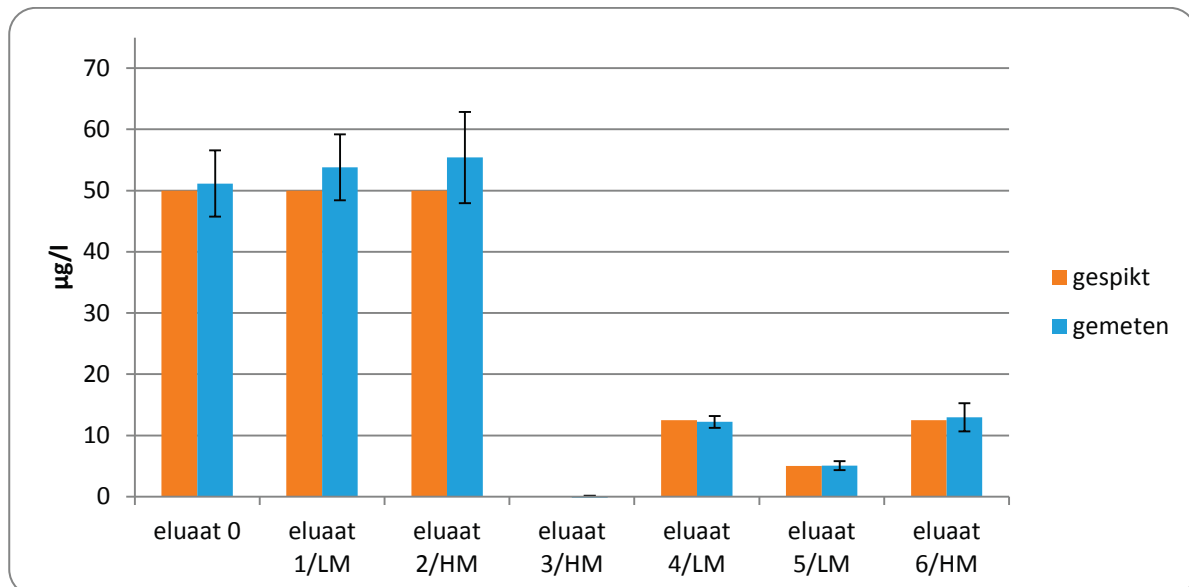
*Figuur 56 : gespikte en gemiddelde Pb gehalten (N=6) bepaald met doorstroomanalyse (2 sec) ICP-MS op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).*



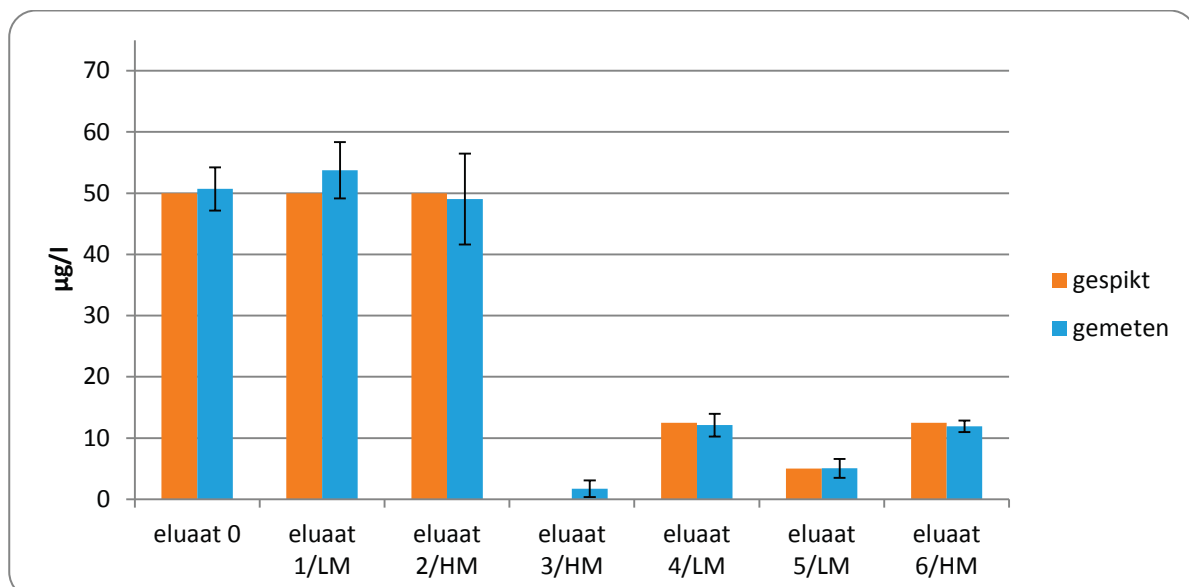
Figuur 57 : gespikte en gemiddelde Sb gehaltenes ($N=6$) bepaald met doorstroomanalyse (2 sec) ICP-MS op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).



Figuur 58 : gespikte en gemiddelde Se gehaltenes ($N=6$) bepaald met doorstroomanalyse (2 sec) ICP-MS op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).



Figuur 59 : gespikte en gemiddelde V gehaltenes (N=6) bepaald met doorstroomanalyse (2 sec) ICP-MS op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).



Figuur 60 : gespikte en gemiddelde Zn gehaltenes (N=6) bepaald met doorstroomanalyse (2 sec) ICP-MS op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).

6.3. ICP-OES

6.3.1. INSTELLINGEN ICP-OES

Door het VITO laboratorium werden alle 6 eluaatmonsters in 5-voud geanalyseerd met ICP-OES (5100 ICP-OES, Agilent). Bij de analyse werd on-line volgende interne standaarden toegevoegd:

element	Golflengte (nm)	Atoom (I)/ion (II) lijn	Relatieve intensiteit
Ge I	206.866	I	903,9
Ge I	209.426	I	697,5
Ge I	265.118	I	3545,6
In II	230.606	II	2941,4
In I	325.609	I	3693
Rh II	233.477	II	4172,7
Rh I	343.489	I	11878,7
Y II	360.074	II	341074,1
Y II	371.029	II	277976,8

De ICP-OES voorkeurslijnen (met aanduiding van welke interne standaard gebruikt werd) zijn:

element	voorkeurslijn	soort lijn	Interne standaard	soort lijn
As	As 188.980	I	Rh 343.488	I
Cd	Cd 214.439	II	Y 360.074	II
Cr	Cr 205.560	II	Y 360.074	II
Cu	Cu 324.754	I	In 325.609	I
Pb	Pb 220.353	II	Ge 209.426	I
Ni	Ni 231.604	II	Ge 206.866	I
Zn	Zn 213.857	I	In 325.609	I
Sb	Sb 206.834	I	Rh 343.488	I
Ba	Ba 455.403	II	Y 360.074	II
Mo	Mo 202.032	II	Ge 265.117	I
V	V 292.401	II	Ge 265.117	I
Co	Co 238.892	II	Ge 206.866	I
Se	Se 196.026	I	Rh 343.488	I

De ICP-OES instrumentele instellingen zijn samengevat in volgende tabel.

Parameter	value
Measurement conditions	
Read time	30 sec
RF Power	1200 W
Stabilization time	60 sec
View mode	axial
Viewing height	8 mm
Nebulizer flow	0.75 l/min
Plasma Flow	12.0 l/min
Aux Flow	1.00 l/min

common conditions	
Replicates	3
Pump speed	12rpm
Sample introduction	autosampler
Uptake delay	25 sec
Rinse time	90 sec

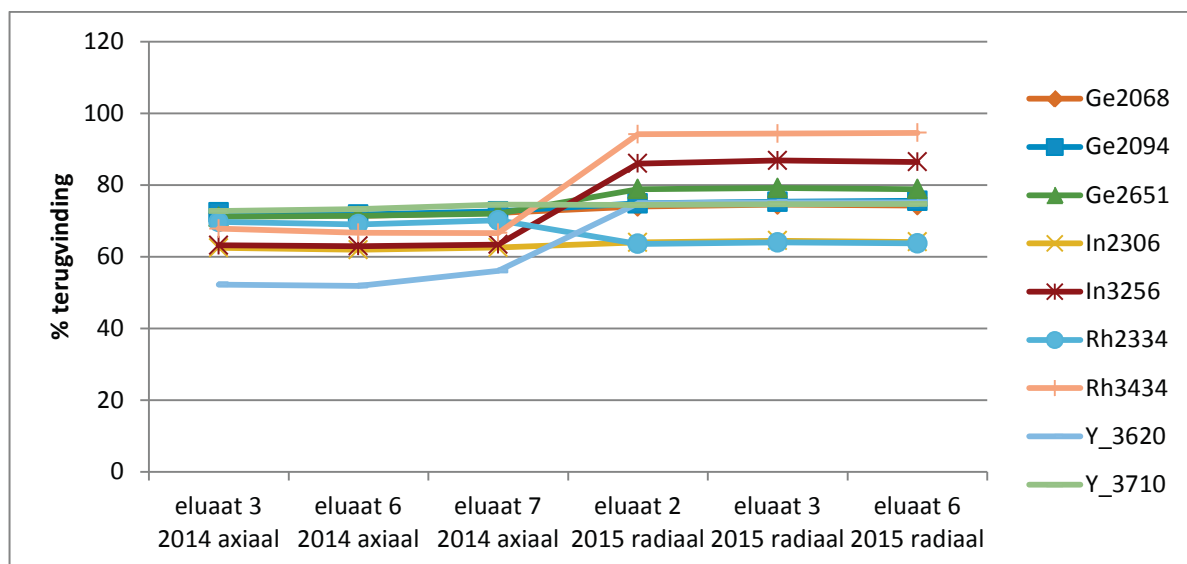
6.3.2. RESULTATEN ICP-OES

Voor de bepaling van de LOQ werden in zes meetreeksen (afzonderlijke kalibraties) de eluaten 4, 5 en 6 geanalyseerd. Op basis van $6 \cdot \text{st. dev.}$ op de gemeten concentratie werd de LOQ berekend. Het vooropgesteld criterium is dat de waarde van de berekende LOQ < wettelijke rapportagegrens (RG). Alle eluaten werden rechtstreeks geanalyseerd (zonder verdunning).

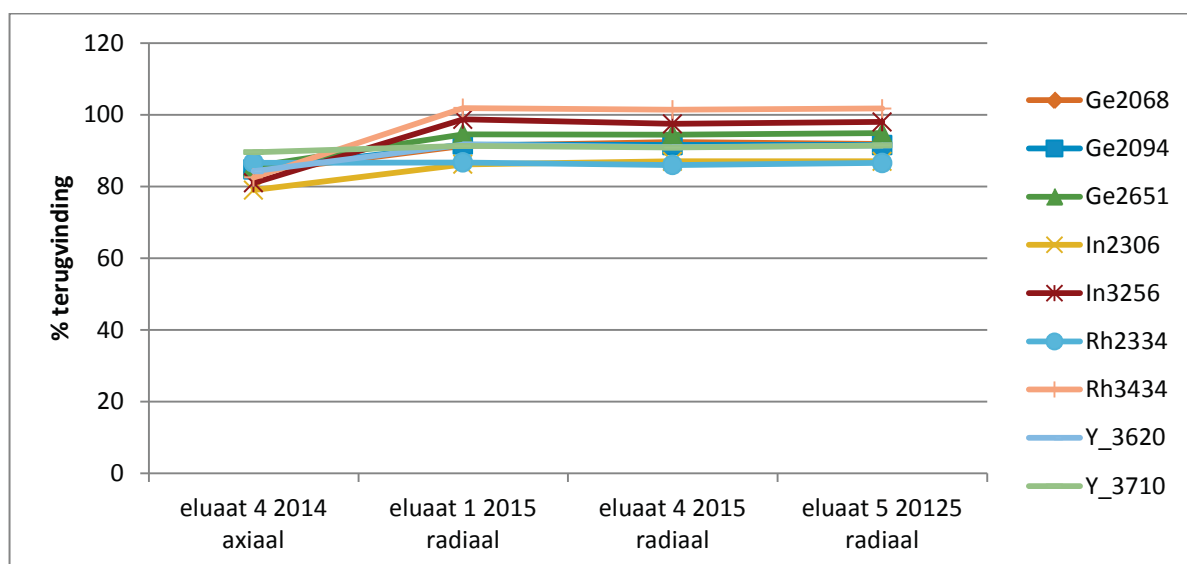
	Wettelijke RG	LOQ sample (low matrix)	LOQ sample (low matrix)	LOQ sample (high matrix)
		Eluaat 4	Eluaat 5	Eluaat 6
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
As	15	7,4	7,6	9,1
Ba	400	1,8	0,8	2,6
Cd	1,5	1,0	0,7	1,9
Co		1,4	1,0	1,9
Cr	10	3,1	2,9	3,6
Cu	10	3,8	1,1	1,9
Mo	15	1,5	1,0	3,0
Ni	10	2,2	2,4	2,8
Pb	20	5,5	4,1	13,9
Sb	3	11,0	7,7	8,9
Se	5	10,0	11,2	16,0
V		1,0	0,5	1,1
Zn	50	3,9	0,8	2,0

Enkel in het geval van eluaat 6 kan de vooropgestelde rapportagegrens voor Cd niet worden gehaald. Voor de elementen Sb en Se is de ICP-OES methode te ongevoelig en dient hydride ICP-OES te worden uitgevoerd.

In onderstaande figuren is de invloed van de matrix op de verschillende interne standaarden weergegeven, dit zowel voor de hoge concentratie als voor de lage concentratie matrix. In 2014 werd een ICP-OES met een axiaal gepositioneerd plasma gebruikt, in 2015 werd een ICP-OES met een radiaal gepositioneerd plasma gebruikt.



Figuur 61 : teruggvinding van de verschillende interne standaarden bij de analyse van eluaten met een hoge matrix concentratie (2014 ICP-OES axiaal gepositioneerd plasma, 2015 ICP-OES radiaal gepositioneerd plasma).



Figuur 62 : teruggvinding van de verschillende interne standaarden bij de analyse van eluaten met een lage matrix concentratie (2014 ICP-OES axiaal gepositioneerd plasma, 2015 ICP-OES radiaal gepositioneerd plasma).

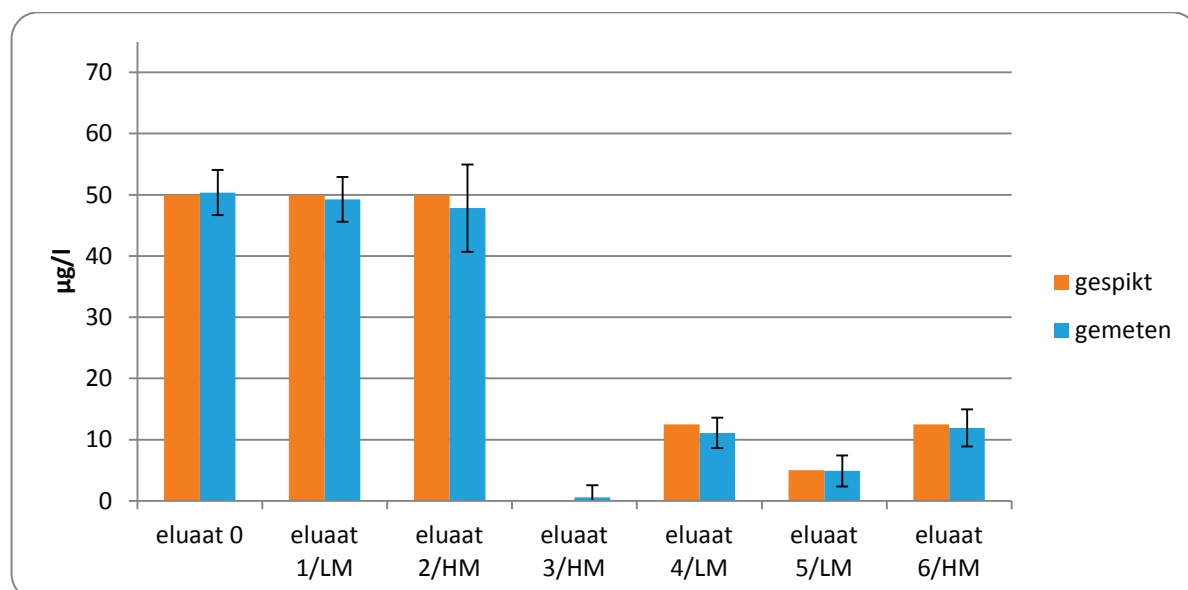
De juistheid van de bepalingen (afwijking t.o.v. de theoretische waarde) in de eluaat oplossingen voor deze elementen is samengevat in Tabel 15 (eluaat 0 is eluaat 1 zonder matrix elementen). De hoge waarden voor Ba zijn waarschijnlijk te wijten aan contaminatie van de matrixoplossing (zie eluaat 3).

Tabel 15: gemiddelde (N=6) concentraties bepaald in de 6 synthetische eluaten met ICP-OES (radiaal gepositioneerd plasma).

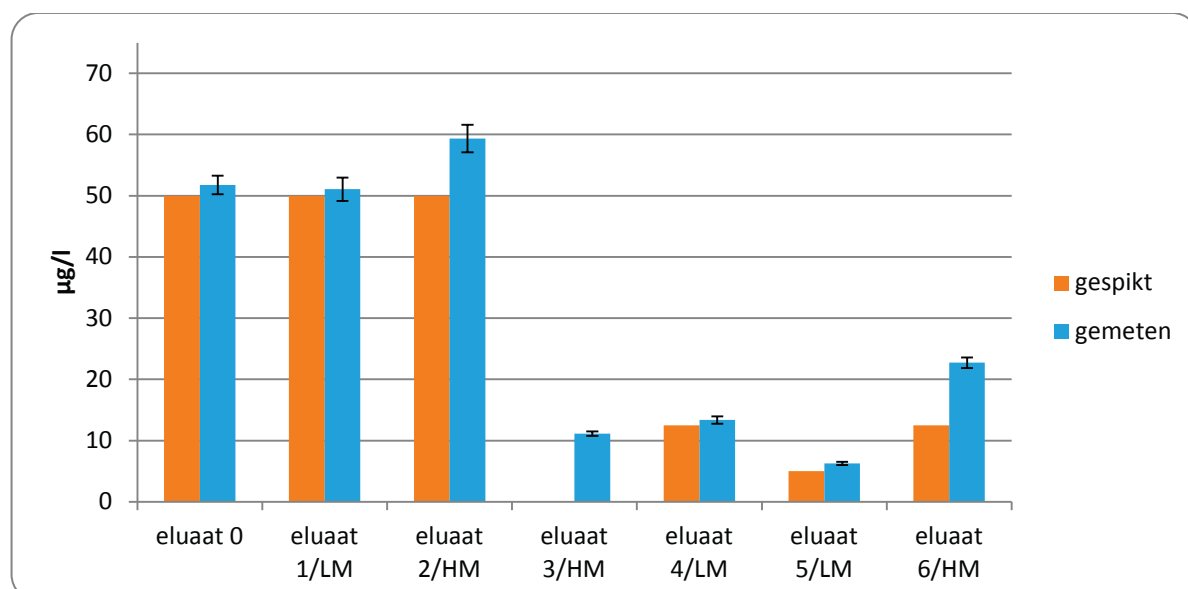
	gespikt	gespikt	gespikt	gespikt	gespikt	gespikt	gespikt	eluaat 0	eluaat1	eluaat 2	eluaat 3	eluaat 4	eluaat 5	eluaat 6
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
As	50	50	50		12,5	5	12,5	50,4	49,3	47,8	0,60	11,1	4,91	11,9
Ba	50	50	50		12,5	5	12,5	51,7	51,1	59,3	11,13	13,4	6,26	22,7
Cd	5	5	5		1,25	0,5	1,25	5,11	5,39	5,32	0,39	1,39	0,63	1,61
Co	25	25	25		6,25	2,5	6,25	26,0	25,4	24,2	0,36	5,93	2,48	6,27
Cr	50	50	50		12,5	5	12,5	51,5	51,9	50,4	0,78	12,6	5,49	12,9
Cu	50	50	50		12,5	5	12,5	51,5	49,4	50,0	0,61	12,5	5,45	12,4
Mo	50	50	50		12,5	5	12,5	49,9	51,7	49,5	0,03	12,6	5,28	12,1
Ni	50	50	50		12,5	5	12,5	52,1	50,6	47,3	-0,53	11,8	4,67	11,1
Pb	50	50	50		12,5	5	12,5	50,8	52,3	50,6	2,89	12,7	5,51	13,5
Sb	5	5	5		1,25	0,5	1,25							
Se	10	10	10		2,5	1	2,5							
V	50	50	50		12,5	5	12,5	50,1	51,4	49,7	-0,14	12,2	4,93	12,0
Zn	50	50	50		12,5	5	12,5	50,8	50,8	49,9	0,08	12,3	5,09	12,0

	gespikt	gespikt	gespikt	gespikt	gespikt	gespikt	gespikt	eluaat 0	eluaat1	eluaat 2	eluaat 3	eluaat 4	eluaat 5	eluaat 6
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	%	%	%	%	%	%	%
As	50	50	50		12,5	5	12,5	101%	99%	96%		89%	98%	95%
Ba	50	50	50		12,5	5	12,5	103%	102%	119%		107%	125%	182%
Cd	5	5	5		1,25	0,5	1,25	102%	108%	106%		111%	127%	129%
Co	25	25	25		6,25	2,5	6,25	104%	101%	97%		95%	99%	100%
Cr	50	50	50		12,5	5	12,5	103%	104%	101%		101%	110%	103%
Cu	50	50	50		12,5	5	12,5	103%	99%	100%		100%	109%	99%
Mo	50	50	50		12,5	5	12,5	100%	103%	99%		101%	106%	97%
Ni	50	50	50		12,5	5	12,5	104%	101%	95%		94%	93%	89%
Pb	50	50	50		12,5	5	12,5	102%	105%	101%		101%	110%	108%
Sb	5	5	5		1,25	0,5	1,25							
Se	10	10	10		2,5	1	2,5							
V	50	50	50		12,5	5	12,5	100%	103%	99%		98%	99%	96%
Zn	50	50	50		12,5	5	12,5	102%	102%	100%		99%	102%	96%

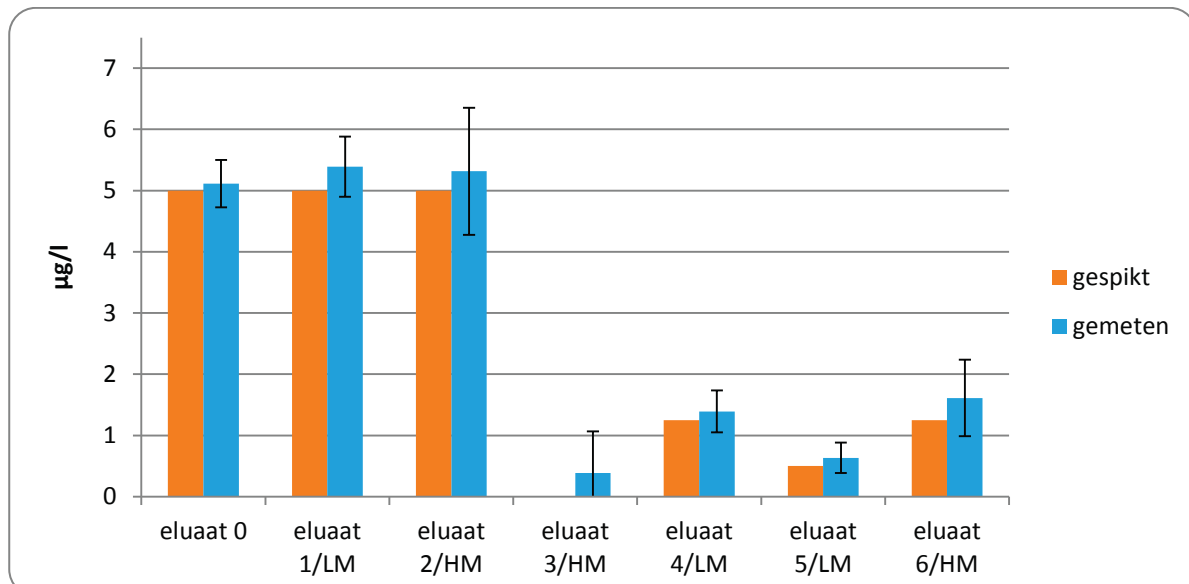
In volgende figuren zijn per element de gemiddelde resultaten van de 6 metingen op elk van de verschillende eluaten weergegeven (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities).



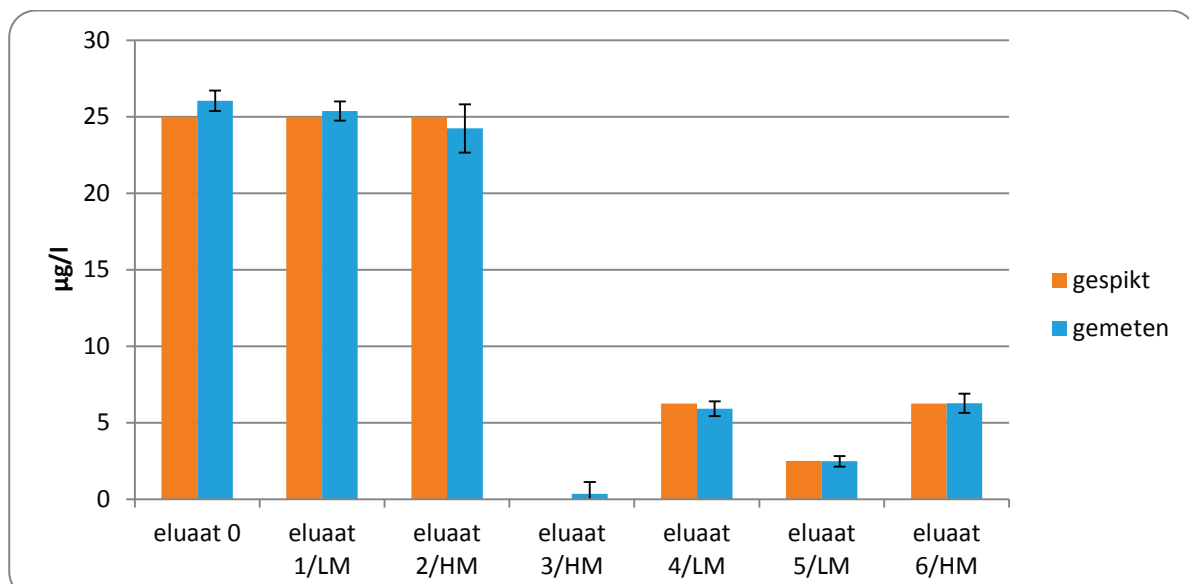
Figuur 63 : gespikte en gemiddelde As gehalten (N=6) bepaald met ICP-OES (radiaal gepositioneerd plasma) op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).



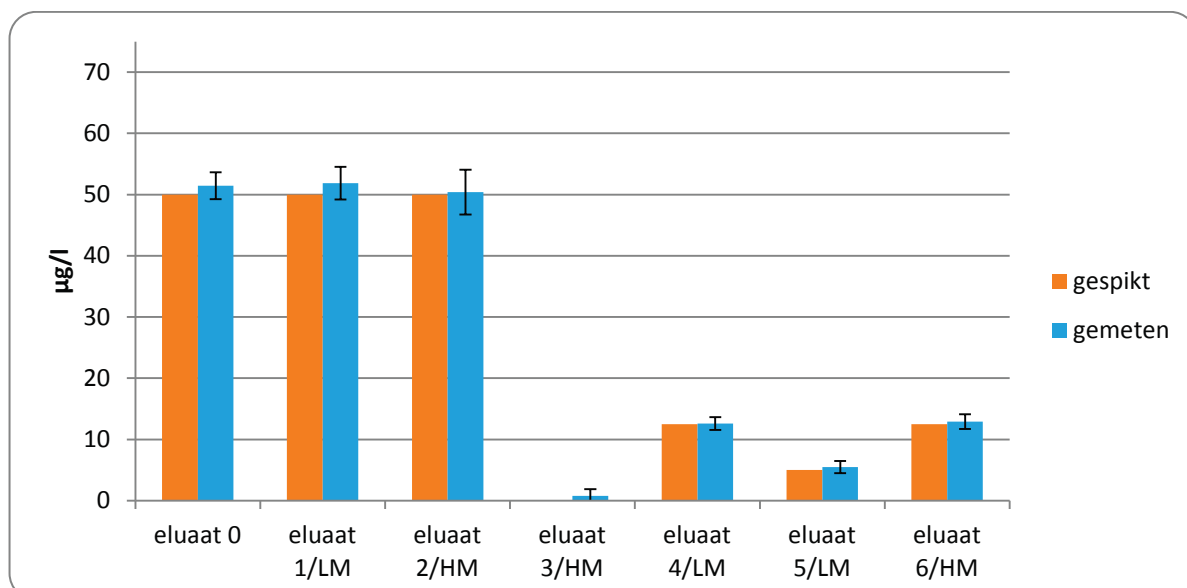
Figuur 64 : gespikte en gemiddelde Ba gehalten (N=6) bepaald met ICP-OES (radiaal gepositioneerd plasma) op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).



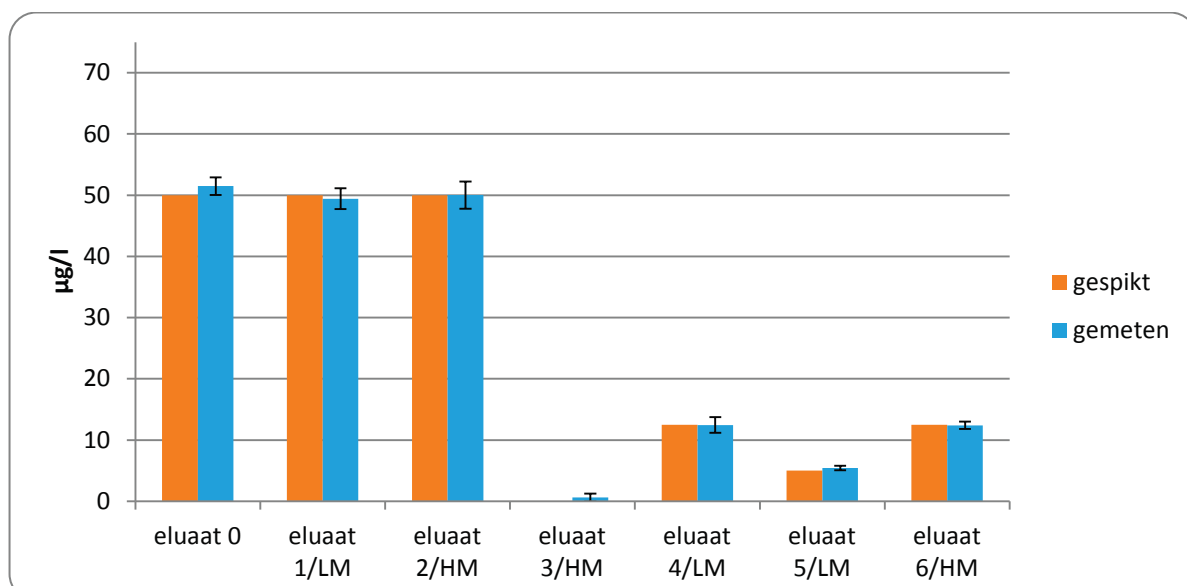
Figuur 65 : gespikte en gemiddelde Cd gehalten ($N=6$) bepaald met ICP-OES (radiaal gepositioneerd plasma) op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).



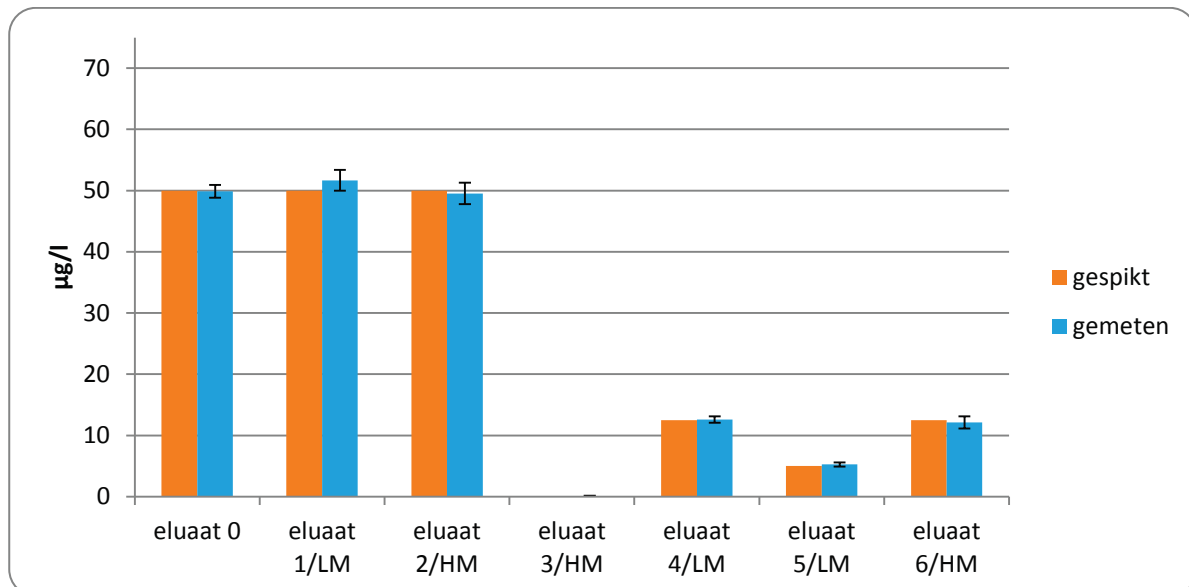
Figuur 66 : gespikte en gemiddelde Co gehalten ($N=6$) bepaald met ICP-OES (radiaal gepositioneerd plasma) op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).



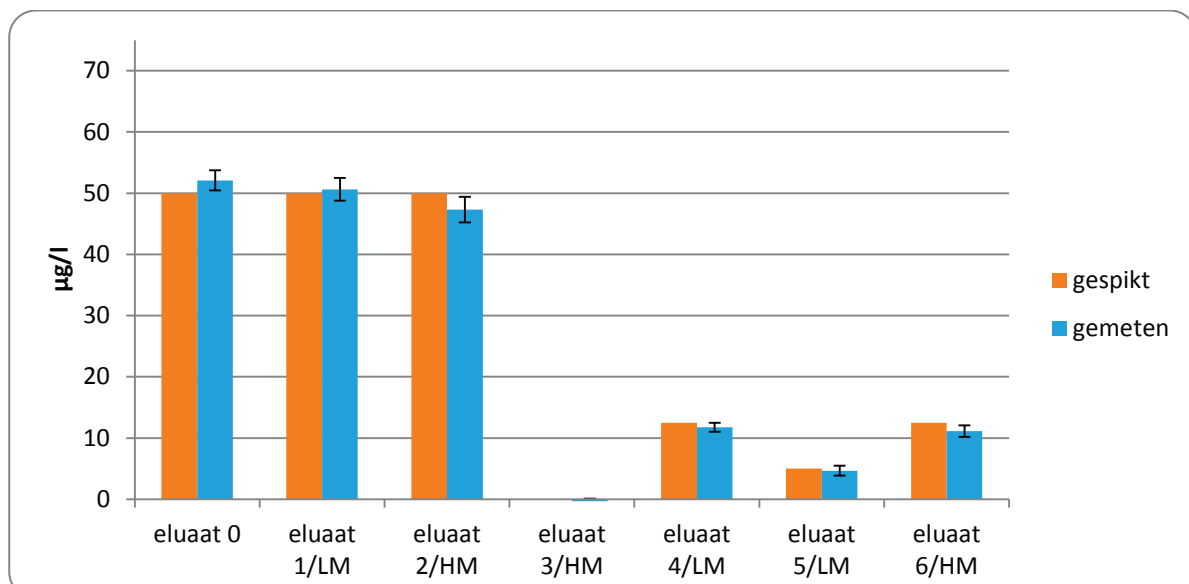
Figuur 67 : gespikte en gemiddelde Cr gehalten ($N=6$) bepaald met ICP-OES (radiaal gepositioneerd plasma) op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).



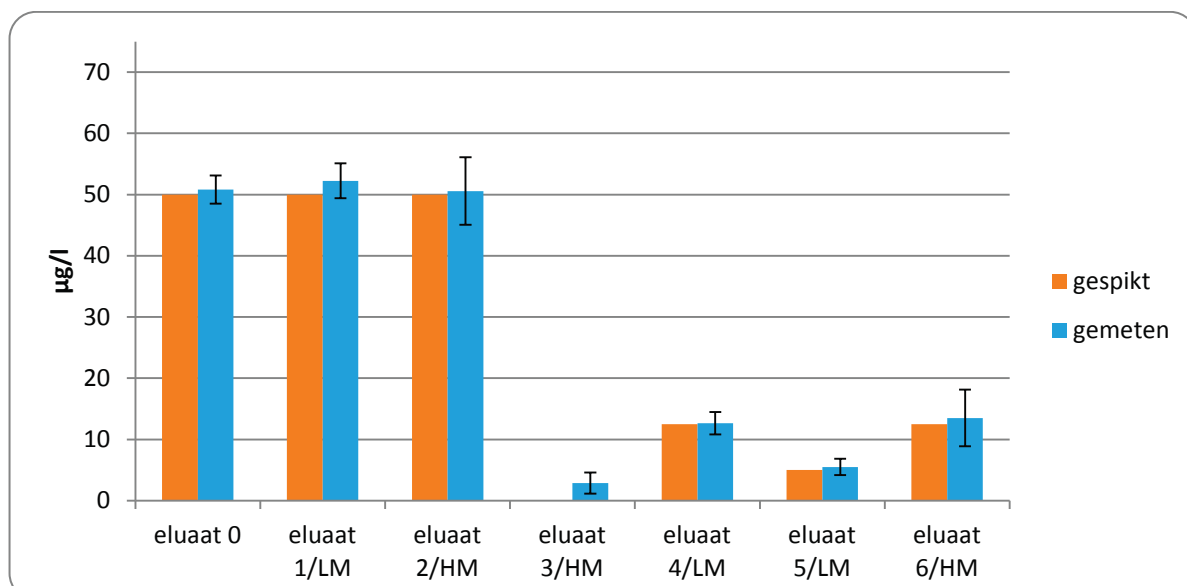
Figuur 68 : gespikte en gemiddelde Cu gehalten ($N=6$) bepaald met ICP-OES (radiaal gepositioneerd plasma) op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).



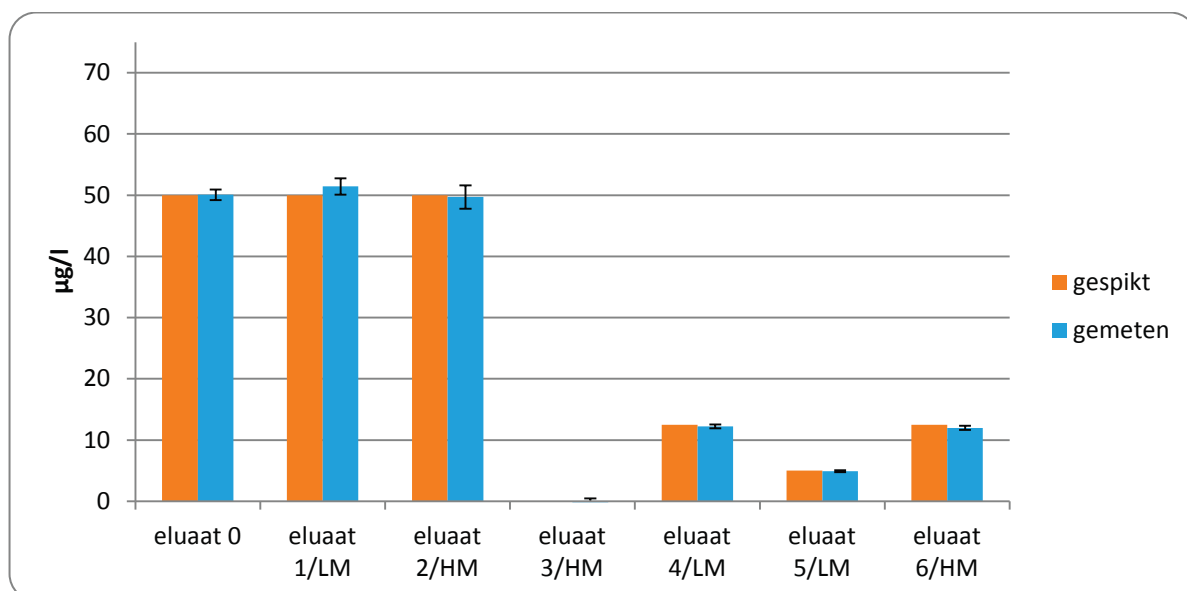
Figuur 69 : gespikte en gemiddelde Mo gehalten ($N=6$) bepaald met ICP-OES (radiaal gepositioneerd plasma) op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).



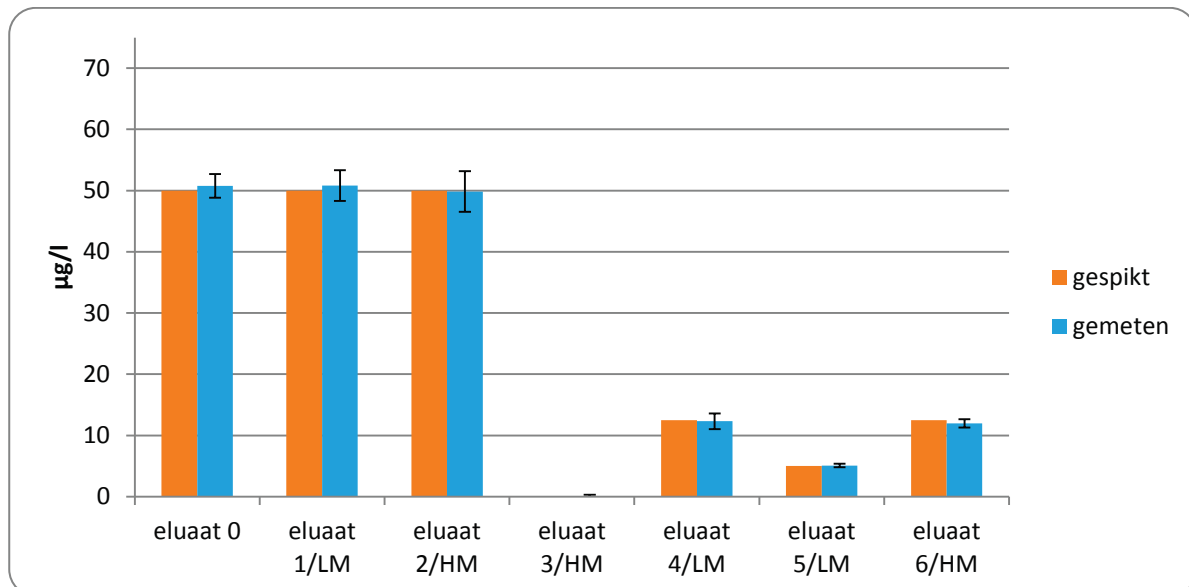
Figuur 70 : gespikte en gemiddelde Ni gehalten ($N=6$) bepaald met ICP-OES (radiaal gepositioneerd plasma) op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).



Figuur 71 : gespikte en gemiddelde Pb gehalten (N=6) bepaald met ICP-OES (radiaal gepositioneerd plasma) op de verschillende eluatens (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).



Figuur 72 : gespikte en gemiddelde V gehalten (N=6) bepaald met ICP-OES (radiaal gepositioneerd plasma) op de verschillende eluatens (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).



*Figuur 73 : gespikte en gemiddelde Zn gehaltenes (N=6) bepaald met ICP-OES (radiaal gepositioneerd plasma) op de verschillende eluaten (interval : 2 * s, onder reproduceerbaarheidscondities; LM : low matrix content, HM : high matrix content).*

6.4. BIJKOMENDE ANALYSES VOOR AS, SE EN SB MET HYDRIDE ICP-OES EN ICP-MS (H₂/HE MODE)

Voor de elementen As, Se en Sb werd bijkomend onderzoek uitgevoerd om te kunnen voldoen aan de LOQ eisen. Hierbij werd enerzijds de hydride ICP-OES methode toegepast conform CMA/2/I/B.6 en anderzijds een bijkomende DRC Hydrogen(4%)/Helium(96%) mode met ICP-MS.

6.4.1. SYNTHETISCHE ELUAAT MONSTERS

Volgende synthetische eluaatmonsters werden aangemaakt.

Tabel 16: samenstelling van de interference check solution (ICS) solution

Element	Concentratie (mg/l)	gemeten concentratie ICP-MS (5-v. verdunning)(mg/l)
Ca	300	60
Cl	2000	400
P	100	20
S	100	20
Mg	100	20
Na	250	50
K	100	20
C	200	40

Tabel 17: samenstelling van de LOQ oplossing

Element	Concentratie (µg/l)	gemeten concentratie ICP-MS (5-v. verdunning)(µg/l)
Ca	200 000	40 000
Cl	100 000	20 000
P	1 000	200
S	50 000	10 000
Mg	20 000	4 000
Na	50 000	10 000
K	10 000	2 000
C	20 000	4 000
As	10	2
Se	2	0.4
Sb	1	0.2

Tabel 18: samenstelling van de LCS oplossing

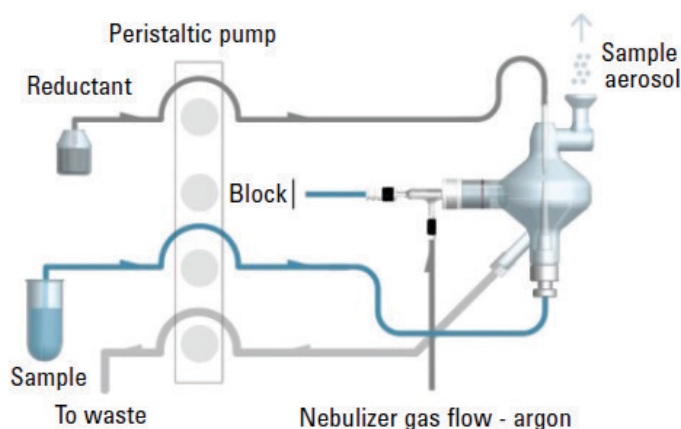
Element	Concentratie (µg/l)	gemeten concentratie ICP-MS (5-v. verdunning)(µg/l)
Ca	200 000	40 000
Cl	100 000	20 000
P	1 000	200
S	50 000	10 000
Mg	20 000	4 000

Element	Concentratie ($\mu\text{g/l}$)	gemeten concentratie ICP-MS (5-v. verdunning)($\mu\text{g/l}$)
Na	50 000	10 000
K	10 000	2 000
C	20 000	4 000
As	50	10
Se	10	2
Sb	5	1

6.4.2. HYDRIDE ICP-OES

→ Opstelling en methode

Hiervoor werd Agilent 5100 VDV ICP-OES gebruikt die uitgerust werd met een Multimode Sample Introduction System (MSIS) (Marathon Scientific). Een schematisch overzicht wordt gegeven in Figuur 74.



Figuur 74 Schematisch overzicht van de Multimode Sample Introduction System (MSIS) (Marathon Scientific).

De CMA/2/I/B.6 methode is gebaseerd op een meting 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 met tetrahydroboraat in een zoutzuur medium.

→ Resultaten

In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de analyse van het LOQ monster en de berekeningen van de overeenkomstige aantoonbaarheidsgrens ($3 \cdot \text{st. dev.}$) en bepalingsgrens ($6 \cdot \text{st. dev.}$). De monsters werden gemeten in afzonderlijke meetreeksen (nieuwe kalibratie).

Tabel 19: Resultaten analyse van LOQ monster

N°	Se µg/l	As µg/l	Sb µg/l
1	2.06	10.7	1.42
2	2.04	11.5	1.41
3	2.02	10.2	1.20
4	2.20	10.8	1.34
5	2.08	9.86	1.15
6	2.15	10.4	1.24
7	2.07	10.7	1.45
8	1.90	10.8	1.04
9	2.04	11.0	1.08
10	1.96	10.2	1.08
11	1.98	11.3	0.92
Mean (µg/l)	2.05	10.7	1.21
S _r	0.084	0.478	0.176
VC _r (%)	4.10	4.48	14.5
LOD (µg/l)	0.25	1.4	0.52
LOQ (µg/l)	0.50	2.8	1.0

Aan het vooropgesteld criterium dat de berekende LOQ < wettelijke rapportagegrens (RG) wordt voldaan voor zowel As, Se en Sb.

In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de analyse van het LCS monster en de berekeningen van de precisie en bias.

Tabel 20: Resultaten analyse van LCS monster

N°	Se µg/l	As µg/l	Sb µg/l
1	10.1	52.3	5.27
2	10.0	51.9	5.31
3	10.1	50.6	5.08
4	10.4	51.3	5.10
5	10.0	50.6	5.12
6	10.2	51.7	5.21
7	9.93	52.8	5.35
8	9.73	51.3	4.82
9	9.62	53.5	4.86
10	9.92	49.7	4.82
11	10.0	56.7	4.82
Mean (µg/l)	9.99	52.0	5.07
bias	-0.1%	4.0%	1.4%
S _r	0.202	1.89	0.208
VC _r (%)	2.02	3.64	4.09

6.4.3. ICP-MS IN DRC HYDROGEN(4%)/HELIUM(96%) MODE**→ Resultaten**

In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de analyse van het LOQ monster (dat in een 5-voudige verdunning werd gemeten) en de berekeningen van de overeenkomstige aantoonbaarheidsgrens (LOD, $3 \cdot \text{st. dev.}$) en bepalingsgrens (LOQ, $6 \cdot \text{st.dev.}$). De monsters werden gemeten in afzonderlijke meetreeksen (nieuwe kalibratie).

Tabel 21: Resultaten analyse van LOQ monster

N°	Verd. factor	Se $\mu\text{g/l}$	Rh(IS) %	As $\mu\text{g/l}$	Ge (IS) %	Sb $\mu\text{g/l}$	In (IS) %
1		1.29	87	10.00	101	1.26	77
2		1.06	94	9.96	91	1.20	92
3		1.55	93	9.33	92	1.20	92
4		1.35	92	9.90	98	1.20	96
5		2.07	92	9.62	92	1.26	96
6		1.69	92	10.55	90	1.22	94
7		3.13	91	10.74	91	1.21	92
8		1.04	82	11.9	91	1.11	100
9		1.25	93	10.0	103	1.16	92
10		2.39	91	11.5	98	1.19	107
11		1.61	83	10.3	89	1.17	95
Mean ($\mu\text{g/l}$)		1.68		10.3		1.20	
S_r		0.636		0.776		0.042	
VC_r (%)		38		7.50		3.53	
LOD ($\mu\text{g/l}$)	5	1,9		2,3		0,13	
LOQ ($\mu\text{g/l}$)	5	3,8		4,7		0,25	

Aan het vooropgesteld criterium dat de berekende LOQ < wettelijke rapportagegrens (RG) wordt voldaan voor zowel As, Se en Sb.

De resultaten voor de bepaling van de Interference Control Sample (ICS) zijn samengevat in onderstaande tabel (monster werd zonder verdunning gemeten). Het doel van deze controle is aan te tonen dat de interferenties (o.a. afkomstig van zoutbelasting) voldoende worden ondervangen. Het criterium hiervoor is dat de resultaten < wettelijke rapportagegrens of < LOQ. Aan dit criterium wordt voldaan voor As, Se en Sb.

Tabel 22: Resultaten analyse van ICS monster

N°	Se $\mu\text{g/l}$	Rh(IS) %	As $\mu\text{g/l}$	Ge (IS) %	Sb $\mu\text{g/l}$	In (IS) %
1	0.054	65	0.256	69	0.150	63
2	0.000	70	0.232	64	0.168	68
3	0.061	71	0.260	59	0.164	68
4	0.226	71	0.208	72	0.171	70
5	0.190	71	0.264	68	0.182	72
6	0.214	70	0.230	66	0.159	82
7	0.324	66	0.274	69	0.173	67

N°	Se µg/l	Rh(IS) %	As µg/l	Ge (IS) %	Sb µg/l	In (IS) %
8	0.138	60	0.289	66	0.187	72
9	0.000	68	0.303	70	0.162	68
10	0.000	65	0.321	74	0.167	80
11	0.063	62	0.305	65	0.144	88

In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de analyse van het LCS monster en de berekeningen van de precisie en bias.

Tabel 23: Resultaten analyse van LCS monster

N°	Se µg/l	Rh(IS) %	As µg/l	Ge (IS) %	Sb µg/l	In (IS) %
1	8.65	85	51.1	95	5.39	77
2	9.17	92	53.5	88	5.28	92
3	9.43	95	52.9	95	5.17	92
4	11.3	95	51.5	107	5.23	96
5	10.3	92	48.8	92	5.24	96
6	10.7	91	53.1	87	5.15	94
7	10.4	92	51.4	92	5.23	92
8	10.8	79	54.4	86	5.20	97
9	9.68	90	50.5	96	5.16	91
10	12.9	88	49.8	99	5.24	107
11	10.3	82	52.1	88	5.33	94
Mean (µg/l)	10.3		51.8		5.24	
bias	3.0%		3.6%		4.8%	
S _r	1.17		1.67		0.07	
VC _r (%)	11.3		3.23		1.39	

6.4.4. BESLUIT BIJKOMENDE METINGEN SE, SB EN AS

Door toepassen van hydride ICP-AES en bijkomende ICP-MS in DRC Hydrogen(4%)/Helium(96%) mode kan worden voldaan aan de wettelijk vereiste rapportagegrenzen voor As, Se en Sb.

HOOFDSTUK 7. BESLUIT

Het doel van dit onderzoek was enerzijds een overzicht te geven van de te verwachten zoutbelasting (matrix) in eluaten (worst case scenario) en anderzijds welk effect deze hebben op de huidige toegepaste analytische methodes (ICP-AES en ICP-MS).

Voor de typische samenstelling van een eluaat werden data van geleidbaarheid opgevraagd aan de erkende laboratoria. Op basis van deze dataset, alsook data afkomstig uit AP04 (Nederland), werd de samenstelling van synthetische eluaat matrices gedefinieerd op 3 concentratieniveaus: mediaan, 95 en 99 percentiel zout/matrix belasting.

Het definiëren van de samenstelling van synthetische eluaten heeft als voordeel dat eenduidige afspraken mogelijk zijn rond het afleiden van bepalingsgrenzen en toetsing met de rapportage-eisen zoals gedefinieerd in CMA 6/A. Voor het afleiden van de bepalingsgrenzen werd zowel voor ICP-AES (synthetisch eluaat 1) als voor ICP-MS (synthetisch eluaat 2) een monster naar de erkende laboratoria opgestuurd. Deze monsters dienden in 5-voud te worden geanalyseerd onder reproduceerbaarheidscondities (verschillende kalibraties).

Bij de bepaling van elementen met ICP-MS voldoen de 75 percentielwaarden van de door de erkende laboratoria gerapporteerde bepalingsgrenzen (voor Cd, Sb, Se, Ni, As, Cr, Mo, Pb, Cu, Zn en Ba) aan de rapportagegrens-eisen gedefinieerd in CMA 6/A. Dit geldt ook voor ICP-AES met uitzondering van Sb en Se (enkel gevraagd CMA/2/II/A.12, uitloging van granulaire materialen en slib).

Bij het uitvoeren van elementanalyse op eluaten met ICP-AES of ICP-MS zal het signaal niet-spectrale interferenties ondervinden als gevolg van de matrix. De manier van ondervangen van deze interferenties is beschreven in het CMA (verdunnen, toevoegen van interne standaarden), echter zonder duidelijke criteria. Op basis van de input van erkende laboratoria en Internationale normen (US EPA) werden de grenzen voor de recovery van de interne standaard vastgelegd tussen 70-130%. Indien de interne standaard niet binnen deze grenzen ligt, dient het monster te worden verdund en opnieuw geanalyseerd.

Op basis van deze afspraken werd een proefronde georganiseerd voor de bepaling van elementen (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, Sb, Ba, Mo, V, Co, Se en Sn) in eluaten met concentraties variërend tussen bepalingsgrens en normwaarde en een matrix samenstelling variërend tussen mediaan, 95 en 99 percentiel (worst case) zout/matrix belasting.

De resultaten van de proefronde uitgevoerd in 2014 geven aan dat de spreiding tussen de ICP-AES bepalingen ca. een factor 2 kleiner is dan tussen de ICP-MS bepalingen. Deze grotere spreiding (precisie) bij de ICP-MS bepaling is waarschijnlijk te wijten aan een combinatie van grotere verdunning van de eluaten (grotere invloed contaminatie/procedure blanco) en het onvoldoende ondervangen van spectrale interferenties (ArCl^+ , ClO^+ , ...). Daarnaast dient ook te worden opgemerkt dat er een duidelijk verschil werd vastgesteld in de kwaliteit (juistheid) van de ICP-MS data tussen de laboratoria. Dit is hoogstwaarschijnlijk een gevolg aan het verschil in expertise (opleidingsniveau en ervaring analist) en het type ICP-MS instrument dat gebruikt werd. De inzet

van ICP-MS methodes op reële monsters vereist de nodige expertise van de analist en de beperkte opleiding/kennis van sommige analisten wordt mede als oorzaak gezien van de grotere spreiding.

Eenduidige uitspraken over correctie met interne standaarden zijn moeilijk te maken. Op basis van de interne standaard metingen die in dit onderzoek werden uitgevoerd door VITO, werd vastgesteld dat verschillen in terugvinding tussen de verschillende interne standaarden op eenzelfde eluaat monster gemiddeld 15 % bedragen. Op basis van herhalingsmetingen op eenzelfde eluaat werd een gemiddelde variatie per interne standaard van ± 5 % (standaard deviatie) vastgesteld. Zowel de keuze van interne standaard als de spreiding op de meting van de interne standaard hebben een bijkomende invloed op de precisie. In de huidige EN / ISO /US EPA standaarden wordt vermeld dat interne standaarden kunnen worden gebruikt. Enkel in USEPA wordt bijkomend gesteld dat de terugvinding van de interne standaard > 70 %. Extra criteria op het gebruik van interne standaarden zijn echter wenselijk. Deze criteria zouden betrekking moeten hebben op de spreiding (standaard deviatie) van de interne standaard tijdens de meting van het monster ($< X$ %) alsook op de grootte van het signaal van de interne standaard ($> XXXX$ cps). Gezien de verscheidenheid aan gebruikte ICP-MS en ICP-AES instrumenten, dient het aantal en de keuze van interne standaard(en) door het laboratorium bij de validatie te worden gedefinieerd.

Deze data bevestigen dat hoewel ICP-MS een uiterst gevoelige methode is voor de bepaling van elementen in water, de matrix (zoutbelasting) voor ongewenste spectrale en niet-spectrale interferenties zorgt, waarvoor bijkomende optimalisatie (validatie) noodzakelijk is. Door ICP-MS leveranciers werden zowel innovaties naar ondervangen van spectrale interferenties (collision, reaction cell) als niet-spectrale interferenties (monsterintroductie) commercieel geïntroduceerd.

In het kader van deze studie werd bijkomend de inzet van flow injection analysis ICP-MS ter ondervanging van matrix effecten en hydride ICP-AES ter verhoging van de gevoeligheid (voor As, Se en Sb) bijkomend onderzocht en gunstig geëvalueerd.

Op basis van dit onderzoek wordt voorgesteld om in

- CMA/2/1/B.1 Elementen met inductief gekoppeld plasma atomaire-emissiespectrometrie (ICP-AES)
- CMA/2/1/B.2 Elementen met atomaire absorptie spectrometrie met grafietoven (ET-AAS)
- CMA/2/1/B.5 Elementen met inductief gekoppeld plasma massa spectrometrie (ICP-MS)
- CMA/2/1/B.6 Antimoon, arseen en seleen met hydride atomaire absorptie spectrometrie (Hydride AAS)

Volgende kwaliteitscontroles (en bijkomende criteria) op te nemen bij elke meetreeks voor de bepaling van elementen in eluaten :

QA/QC oplossing	Definitie	Criterium
ICS	Interferentie controle oplossing (Interference Check Solution)	$<$ wettelijke rapportagegrens of $<$ LOQ
LOQ	Bepalingsgrens (Limit of Quantification)	6^* st. dev. = LOQ $<$ wettelijke RG
LCS	Controlestaal (Laboratory Control Sample)	± 20 % juiste waarde
Interne standaard	Interne standaard	70 -130 % terugvinding

Opmerking:

- De wettelijke rapportagegrenzen/LOQ_{max} zijn beschreven in CMA 6/A.

- ICS oplossing enkel van toepassing voor CMA/2/I/B.5

Samenstelling van de synthetische eluaatmonsters.

	stock oplossing elementen		LOQ	LCS	ICS
	mg/l		µg/l	µg/l	µg/l
As	50		10	50	
Cd	5		1	5	
Cr	50		10	50	
Cu	50		10	50	
Hg	1		0,2	1	
Pb	50		10	50	
Ni	50		10	50	
Zn	50		10	50	
Sb	5		1	5	
Ba	50		10	50	
Mo	50		10	50	
V	50		10	50	
Co	25		5	25	
Se	10		2	10	
	stock oplossing matrix				
	g/l		mg/l	mg/l	mg/l
NaCl	44		440	440	4400
CaCl ₂	22,3		223	223	2230
KCl	56		560	560	5600
NaNO ₃	1,36		13,6	13,6	136
NaOAc	6,64		66,4	66,4	664

LITERATUURLIJST

- C. Agatemor, D. Beauchemin, Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review, *Analytica Chimica Acta* 706 (2011) 66– 83
- M. Resano, F. Vanhaecke and M. T. C. de Loos-Vollebregt, Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic absorption, atomic emission and plasma mass spectrometry—a critical review with focus on solid sampling and slurry analysis *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, 23, 1450–1475
- Haley J. Finley-Jones, John L. Molloyx and James A. Holcombe, Choosing internal standards based on a multivariate analysis approach with ICP(TOF)MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, 23, 1214–1222
- Jose Luis Todolí, Luis Gras, Vicente Hernandis and Juan Mora, Elemental matrix effects in ICP-AES, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, 17, 142–169
- Guilherme Luiz Scheffler and Dirce Pozebon, Internal standardization in axially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) combined with pneumatic nebulization and aerosol desolvation, *Anal. Methods*, 2013, 5, 4371–4377
- F. Vanhaecke, H. Vanhoe, R. Dams and C. Vandecasteele, *Talanta*, 1992, 39, 737–742
- Agilent Technologies, Inc. 2014, September 1, Atomic spectroscopy applications in the contract environmental laboratory.
- PerkinElmer, Inc., 2013, Atomic Spectroscopy - A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System.
- Stichting Infrastructuur Kwaliteitsborging Bodembeheer, Accreditatieprogramma Keuring van partijen grond, bouwstoffen en korrelvormige afvalstoffen Onderdeel: Analyse van eluaten AP04 – E, Versie 8, 03-10-2013.
- Marco Grotti, Emanuele Magi, Riccardo Leardi, Selection of internal standards in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by principal component analysis, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, 18, 274–281
- Stan Smith, Ewa Pruszkowski, PerkinElmer, Inc., Benefits of NexION 300 ICP-MS Technology for the Analysis of Power Plant Flue Gas Desulfurization Wastewaters, application note, 2012.
- Daniel Kutsche, Julian Wils, S. McSheehy Ducos, Thermo Fisher Scientific, Analysis of high matrix samples using argon gas dilution with the Thermo Scientific iCAP Q ICP MS, technical note 43202.
- E. Tognoni, M. Hidalgo, A. Canals, G. Cristoforetti, S. Legnaioli and V. Palleschi, Towards a calibration-less ICP-AES method for the determination of trace elements in aqueous solutions: Double ratio plasma diagnostics combined with an internal standard, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, 24, 655–662.
- Geoffrey Tyler, VARIAN, ICP-MS, or ICP-AES and AAS?—a comparison
- C. Vogiatzis and G. Zachariadis, An evaluation of the use of yttrium and beryllium as internal standards in inductively coupled plasma emission spectrometry for untreated aqueous solutions in presence of high concentrations of organic solvents and matrices, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, 26, 2030–2038