

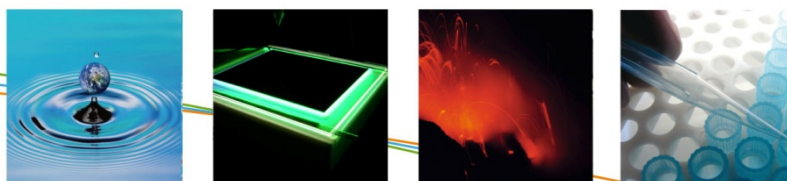
Eindrapport

Rapportagegrenzen voor afval-, grond- en oppervlaktewater in het kader van de erkenningen – innovatieve ICP-MS methodes

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

Studie uitgevoerd in opdracht van LNE:
2015/SCT/R/0506

December 2015



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 EN BELEIDSRELEVANTIE

De rapportagegrens is een belangrijke analytische eis in de milieuwetgeving. Het is de minimale concentratie die een laboratorium dient te rapporteren op het analyseverslag. Om overschrijding van een normwaarde te kunnen toetsen, wordt als vuistregel gehanteerd dat de rapportagegrens ten hoogste 30 % van de geldende Europese en Vlaamse milieukwaliteitsnorm mag bedragen. In de praktijk wordt door een erkend laboratorium, tijdens de validatie van een analysemethode, de bepalingsgrens afgeleid. De bepalingsgrens is de laagste concentratie van een component in het monster die met de analysemethode nog gekwantificeerd kan worden. Het erkend laboratorium moet kunnen aantonen dat de door hen afgeleide bepalingsgrens kleiner of gelijk is aan de door de wetgeving vastgelegde rapportagegrens.

De onderbouwing van de rapportagegrenzen voor afval-, grond- en oppervlaktewater in het kader van de erkenningen is terug te vinden in het rapport 2015/SCT/R/050. Hierbij werd vastgesteld dat de ICP-MS methode gevoeliger is dan de ICP-OES methode (met andere woorden lagere bepalingsgrenzen), maar anderzijds dat de ICP-MS methode meer onderhevig is aan interferenties en de methode complexer in operationele bediening en interpretatie van de data is in vergelijking met de ICP-OES methode.

Op basis van discussies met de erkende laboratoria in de LNE werkgroep water (partim anorganische) werden bijkomende afspraken gemaakt rond de te analyseren kwaliteitscontrole oplossingen (en de bijhorende criteria) bij het toepassen van WAC/III/B/011 (Bepaling van elementen met inductief gekoppeld plasma - massaspectrometrie, ICP-MS), met name

QA/QC oplossing	Definitie	Criterium
LOQ	Limit of Quantification	6* st. dev. = LOQ < wettelijke RG
Interference check solutions	Spectral Interference Check	< wettelijke rapportagegrens of < LOQ
Procedureblanko	Method Blank	< ½ wettelijke rapportagegrens of ≤ ½ LOQ
Controle staal	Laboratory Control Sample	± 20 % juiste waarde
Interne standard	Internal Standard	70 -130 % recovery

Dit rapport omvat de verwerking van de analyses van de synthetische QA/QC monsters en de toetsing aan de vooropgestelde criteria voor de bepaling van elementen conform WAC/III/B/011. Bijkomend werd de inzet geëvalueerd van twee innovatieve monsterintroductie methodes voor de bepaling van elementen in (zwaar) beladen matrices met ICP-MS:

- **doorstroomanalysesysteem** (Flow injection analysis), dit is een geautomatiseerd systeem, waarbij µl hoeveelheden monster worden geïnjecteerd in tegenstelling tot de introductie van 5 à 10 ml monster. Dit heeft tot gevolg dat het ICP-MS toestel veel minder wordt blootgesteld aan matrix, bovendien worden ook memory effecten verminderd.
- **aerosoldilutie**, hierbij maakt men gebruik van een extra argon gasstroom toegevoegd tussen de sproeikamer en toorts. Aerosol worden verdund en dus verminderen zowel de monstrematrix als de waterdamp belasting van het plasma. Hierdoor kan het plasma veel hogere “total dissolved solids” (TDS) niveaus dan 0,2% die typerend zijn voor ICP-MS, tolereren en verminderen ook de effecten van matrix onderdrukking.

Op basis van de resultaten van de analyse van de synthetische QA/QC monsters conform WAC/III/B/011 kan besloten worden dat het implementeren van deze synthetische QA/QC monsters met bijhorende criteria haalbaar is. De gerapporteerde prestatiekenmerken (LOQ's en juistheid) van de verschillende instrumenten zijn gebaseerd op een eenmalige test en kunnen mits bijkomende optimalisatie nog mogelijks verbeterd worden. Bij gebruik van innovatieve monsterintroductie systemen, zoals doorstroomanalyse en aerosoldilutie, kan eveneens worden voldaan aan de vooropgestelde criteria en zorgt dit bijkomend voor een mindere blootstelling van het ICP-MS instrument en betere stabiliteit. Bijkomend is hierbij een extra voorafgaandelijke verdunning van het monster niet noodzakelijk.

DANKWOORD

We bedanken volgende ICP-MS leveranciers voor assistentie bij en het uitvoeren van analyses op de synthetische monsters: Agilent (Wim Proper) en Perkin Elmer (Wim Van Bussel).

INHOUD

Samenvatting en beleidsrelevantie	I
Dankwoord	III
Inhoud	IV
Lijst van tabellen	V
Lijst van figuren	VI
HOOFDSTUK 1. Historiek afleiden van de rapportagegrenzen	7
HOOFDSTUK 2. Reductie van matrixeffecten	9
2.1. Doorstroomanalyse	9
2.2. Aerosoldilutie	11
HOOFDSTUK 3. Synthetische matrix monsters	13
HOOFDSTUK 4. Evaluatie ICP-MS methodes	17
4.1. Beschrijving analyse ICP-MS methodes	17
4.1.1. ICP-MS (Analyse conform WAC/III/B/11)	17
4.1.2. Doorstroomanalyse ICP-MS	18
4.1.3. Aerosoldilutie ICP-MS	20
4.2. Resultaten analyse synthetische monsters	21
4.2.1. Analyse van synthetische LOQ oplossingen – bepaling van de LOQ	21
4.2.2. Analyse van de LCS oplossingen – bepaling van de juistheid	22
4.2.3. Analyse van de ICS oplossingen	23
4.2.4. Analyse van de procedure blanco	23
4.2.5. Terugvinding van de Interne standaarden	29
HOOFDSTUK 5. Besluit	32
Literatuurlijst	34

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1: Samenstelling van de LOQ oplossing in functie van het type water	14
Tabel 2: Samenstelling van de LCS oplossing in functie van het type water	15
Tabel 3: Samenstelling van de ICS oplossing in functie van het type water	16
Tabel 4: Resultaten van de analyse van de LOQ monsters (uitgedrukt in $\mu\text{g/l}$ als berekende bepalingsgrenzen, $6 * \text{st. dev.}$, groen = voldoet aan criterium)	24
Tabel 5: Resultaten van de analyse van de laboratory control samples (uitgedrukt als % afwijking van de theoretische waarde, groen = voldoet aan criterium)	25
Tabel 6: Resultaten van de analyse van de LOQ control samples (uitgedrukt in $\mu\text{g/l}$, groen = voldoet aan criterium)	26
Tabel 7: Resultaten van de analyse van de ICS control samples (uitgedrukt in $\mu\text{g/l}$, groen = voldoet aan criterium).	27
Tabel 8: Resultaten van de analyse van de gedestrueerde procedure blanco's (uitgedrukt in $\mu\text{g/l}$, groen = voldoet aan criterium).	28

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1: 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.	10
Figuur 2: 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.	10
Figuur 3: Recovery voor een 50 ppb spike in 25 % NaCl oplossing, waarbij kalibratie werd uitgevoerd met waterige standaarden (2 % HNO ₃)	11
Figuur 4: Gaspoort voor aerosoldilutie op verstuiverkamer (UHMI-dilutiesysteem, Agilent)	11
Figuur 5: Langetermijnstabiliteit in matrix met 25% NaCl met gebruik van UHMI.	12
Figuur 6: Terugvinding van de interne standaarden (gemiddelde waarde van 5 metingen) van de synthetische QA/QC monsters met ICP-MS.	29
Figuur 7: Terugvinding van de interne standaarden (gemiddelde waarde van 2 metingen) van de synthetische QA/QC monsters met aerosoldilutie ICP-MS.	30
Figuur 8: Terugvinding van de interne standaarden (gemiddelde waarde van 6 metingen) van de synthetische QA/QC monsters met doorstroomanalyse (5 sec. / KED mode) ICP-MS.	30
Figuur 9: Terugvinding van de interne standaarden in de meetreeksen van de synthetische QA/QC monsters over periode van 30 uur met doorstroomanalyse (5 sec.) ICP-MS	31

HOOFDSTUK 1. HISTORIEK AFLEIDEN VAN DE RAPPORTAGEGRENZEN

In 2014 werd een proefronde georganiseerd door VITO waarbij synthetische oppervlakte, grond- en afvalwaters werden geanalyseerd. De matrix samenstelling van deze monsters was afgeleid (mediaan, 95 percentiel) op basis van data bekomen uit de VMM database. De onderbouwing van de rapportagegrenzen voor afval-, grond- en oppervlaktewater in het kader van de erkenningen is terug te vinden in het rapport 2015/SCT/R/050. In onderstaande tabel zijn de wettelijke rapportagegrenzen voor afval-, grond- en oppervlaktewater in het kader van de erkenningen terug te vinden.

	AW	OW	GW
element	Wettelijke RG µg/l	Wettelijke RG µg/l	Wettelijke RG µg/l
aluminium	100		20
antimoon	30	30	3
arseen	5	2,5	3
barium	21	21	300
beryllium	1	0,5	
boor	210	210	300
cadmium	0,8	0,4	0,75
cerium	100		
chroom	15	15	15
ijzer	100		6000
kobalt	0,6	0,3	0,3
koper	15	15	30
lood	15	15	3
mangaan	20		300
molybdeen	105	105	
nikkel	9	9	6,9
seleen	5	3	3
tellurium	30	30	
thallium	1	0,5	
tin	12	12	
titanium	30	30	
uranium	0,5	0,3	
vanadium	5	2,5	
zilver	1	0,4	
zink	60	60	91,5
kwik	0,15	0,15	0,3

Hoewel ICP-MS een uiterst gevoelige methode is voor de bepaling van elementen in water, zorgt de matrix (zoutbelasting) voor ongewenste niet-spectrale interferenties waardoor het instrument niet optimaal kan worden ingezet (er moet worden verdund) en bijgevolg de gewenste gevoeligheid niet kan worden behaald.

Op basis van discussies met de erkende laboratoria in de LNE werkgroep water (partim anorganische) werden bijkomende afspraken gemaakt rond de te analyseren kwaliteitscontrole oplossingen (en de bijhorende criteria) bij het toepassen van WAC/III/B/011 (Bepaling van elementen met inductief gekoppeld plasma - massaspectrometrie, ICP-MS), met name

QA/QC oplossing	Definitie	Criterium
LOQ	Limit of Quantification	6* st. dev. = LOQ < wettelijke RG
Interference check solutions	Spectral Interference Check	< wettelijke rapportagegrens of < LOQ
Procedure blanco	Method Blank	< ½ wettelijke rapportagegrens of ≤ ½ LOQ
Controle staal	Laboratory Control Sample	± 20 % juiste waarde
Interne standard	Internal Standard	70 -130 % recovery

Het doel van dit onderzoek was:

- Haalbaarheid nagaan van de vooropgestelde criteria/eisen bij de bepaling van elementen cfr. WAC/III/B/011
- De inzet evalueren van twee innovatieve monsterintroductie methodes voor de bepaling van elementen in (zwaar) beladen matrices met ICP-MS
 - o **doorstroomanalysestelsel** (Flow injection analysis), dit is een geautomatiseerd systeem, waarbij µl hoeveelheden monster worden geïnjecteerd in tegenstelling tot de introductie van 5 à 10 ml monster. Dit heeft tot gevolg dat het ICP-MS toestel veel minder wordt blootgesteld aan matrix, bovendien worden ook memory effecten verminderd.
 - o **Aerosoldilutie**, hierbij maakt men gebruik van een extra argon gasstroom toegevoegd tussen de sproeikamer en toorts. Aerosol worden verdund en dus verminderen zowel de monstrematrix als de waterdamp belasting van het plasma. Hierdoor kan het plasma veel hoger TDS niveaus dan 0,2% die typerend zijn voor ICP-MS, tolereren en verminderen ook de effecten van matrix onderdrukking.

De bedoeling van deze onderzoekstaak is een evaluatie van deze innovatieve methodes te maken voor het ondervangen van niet-spectrale interferenties, om aldus tot een robuuste ICP-MS methode te komen voor de bepaling van elementen in afval- en oppervlaktewater.

HOOFDSTUK 2. REDUCTIE VAN MATRIXEFFECTEN

Omdat niet-spectrale interferenties in het algemeen invloed kunnen hebben op 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.

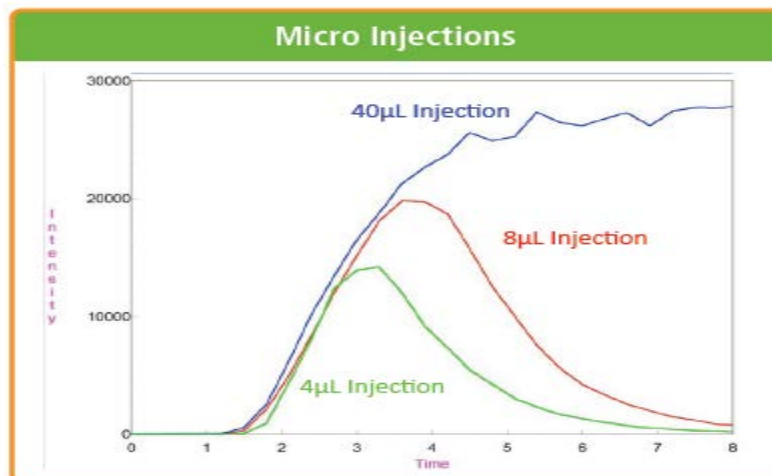
Bijvoorbeeld bij de analyse met isotopendilutie (isotope dilution, ID) is algemeen bekend dat het effectief is om instrumentendrift en matrixeffecten te corrigeren. Maar dit is beperkt tot elementen met ten minste twee isotopen die vrij zijn van spectrale interferenties, en het is tijdrovend en relatief 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.

In het kader van dit onderzoek, werden volgende monsterintroductie methodes voor de bepaling van elementen in (zwaar) beladen matrices met ICP-MS getest:

- **doorstroomanalysestelsel** (Flow injection analysis), dit is een geautomatiseerd systeem, waarbij μl hoeveelheden monster worden geïnjecteerd in tegenstelling tot de introductie van 5 à 10 ml monster. Dit heeft tot gevolg dat het ICP-MS toestel veel minder wordt blootgesteld aan matrix, bovendien worden ook memory effecten verminderd.
- **Aerosoldilutie**, hierbij maakt men gebruik van een extra argon gasstroom toegevoegd tussen de sproeikamer en toorts. Aerosol worden verdund en dus verminderen zowel de monstermatrix als de waterdamp belasting van het plasma. Hierdoor kan het plasma veel hoger TDS (TDS) niveaus dan 0,2% die typerend zijn voor ICP-MS, tolereren en verminderen ook de effecten van matrix onderdrukking.

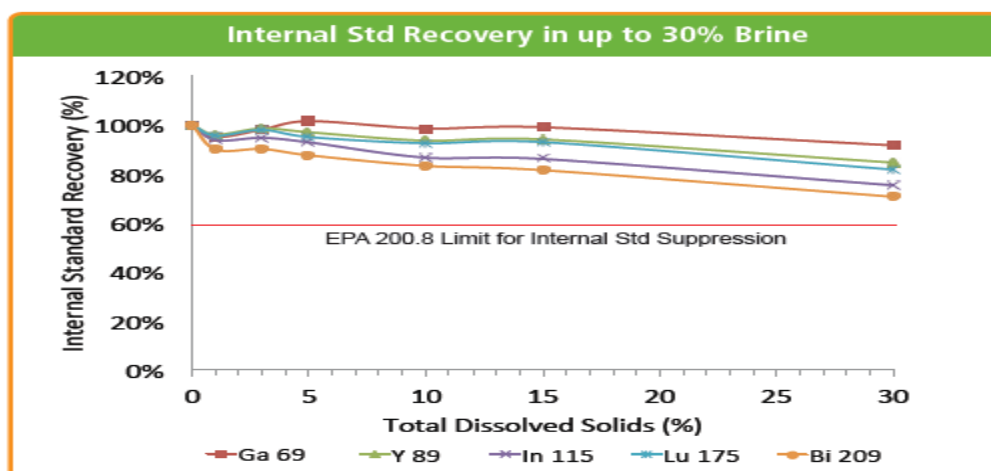
2.1. DOORSTROOMANALYSE

Doorstroomanalyse (flow injection, FI), de injectie van discrete monstervolumes in een segmenteerde 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 toelaat 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.



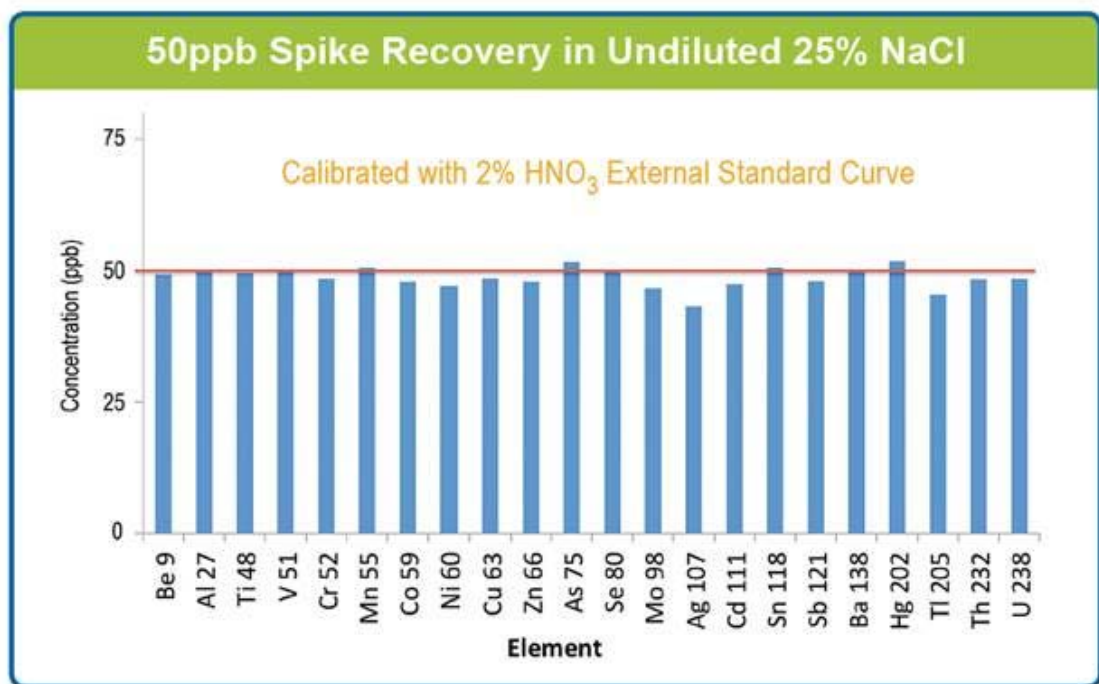
Figuur 1: Micro-injectieprofielen voor injecties van 4, 8 en 40 µl. Kleine (4 µl) snelle monsterinjecties met een korte residentietijd (3 sec.) in het plasma worden als transiënte signalen gemeten door het piekgebied te integreren.

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 TDS gehalte wordt de injectietijd aangepast.



Figuur 2: 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.

De recovery voor een 50 ppb spike in 25 % NaCl oplossing, waarbij kalibratie werd uitgevoerd met waterige standaarden (2 % HNO₃) , is weergegeven in Figuur 3.



Figuur 3: Recovery voor een 50 ppb spike in 25 % NaCl oplossing, waarbij kalibratie werd uitgevoerd met waterige standaarden (2 % HNO₃)

2.2. AEROSOLDILUTIE

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.

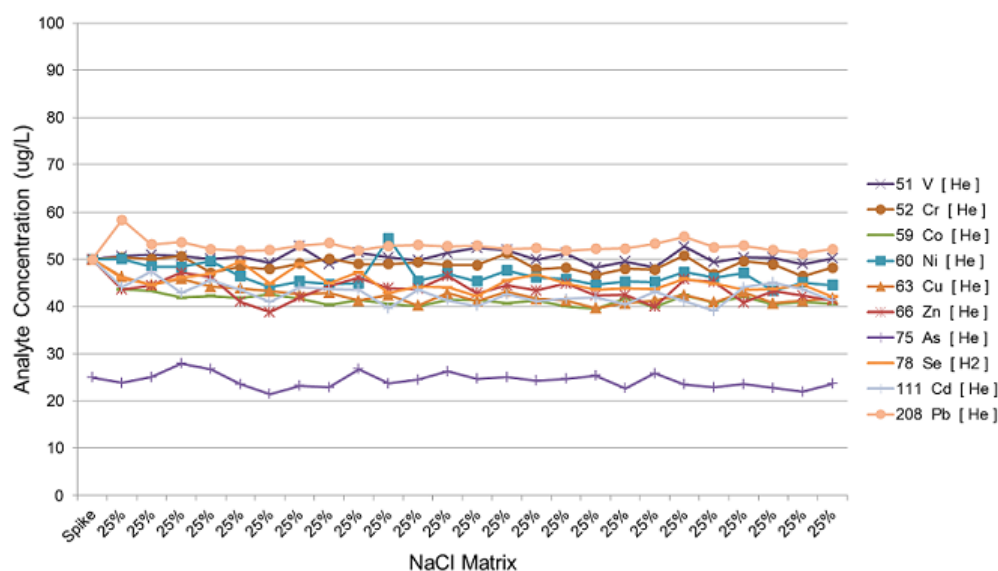


Figuur 4: Gaspoort voor aerosoldilutie op verstuiverkamer (UHMI-dilutiesysteem, Agilent)

De geaspireerde monsteroplossing kan maximaal 25% TDS bevatten, maar omdat de kwantiteit van de aerosolproductie sterk is afgenomen, wordt het plasma niet overladen door de extra monstermatrix. 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 monstermatrix 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 monstermatrices 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, pekelplossingen - ongeveer 25% NaCl). Dit wordt getoond in Figuur 5.



Figuur 5: Langetermijnstabiliteit in matrix met 25% NaCl met gebruik van UHMI.

In deze gegevens 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 gespikte monsters, gekalibreerd tegen eenvoudige waterige standaarden (geen NaCl-matrix). Het eerste punt geeft de werkelijke concentratie van de spike aan (50 ug/l 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.

HOOFDSTUK 3. SYNTHETISCHE MATRIX MONSTERS

Gezien de prestatiekenmerken van een analysemethode afhankelijk zijn van het monster waarop ze werden bepaald, is er een tendens om de matrix te definiëren waarop de prestatiekenmerken moeten worden afgeleid. Zo werd recent volgende work item gedefinieerd in ISO TC 147:

Water quality — Characterization of analytical methods — Guide for the selection of a representative matrix for a scope.

This Technical Specification has been prepared for the evaluation of analytical methods applied to the water quality field. It enables a laboratory to determine the characteristics of a material suitable for characterization of the performances of an analytical method itself.

The International Standards relating to the use and characterization of water contain at least 93 definitions describing types of water. This guide focuses on five main types:

- waters intended for consumption;
- natural waters;
- waste waters;
- marine waters;
- recreational waters.

NOTE Other more specific or less common types of water can be incorporated in any of the above types provided appropriate justifications. It is important that the characteristics of the standard matrix are compatible with the characteristics of the samples handled.

In dit voorstel van norm wordt de bereiding van synthetische monsters voorgeschreven. Voor wat betreft de ICP-MS procedure wordt voorgesteld om het aantal kwaliteitscontroles vermeld in ISO 17294 als basis te nemen.

Naam QA/QC oplossing	Definitie	Criterium
LOQ	Limit of Quantification	6* st. dev. = LOQ < wettelijke RG
Interference check solutions	Spectral Interference Check	< wettelijke rapportagegrens of < LOQ
Procedureblanko	Method Blank	< ½ wettelijke rapportagegrens of ≤ ½ LOQ
Controle staal	Laboratory Control Sample (LCS)	± 20 % juiste waarde
Interne standard	Internal Standard	70 -130 % recovery

De matrix samenstelling van de synthetische kwaliteitscontrole monsters gedefinieerd in het VITO rapport 2015/SCT/R/050 zijn gebaseerd op dataset van VMM en input van de Vlaamse erkende laboratoria. De concentraties aan elementen in de synthetische kwaliteitscontrole zijn gebaseerd op:

- LOQ oplossing : 30 % van de geldende Europese en Vlaamse milieukwaliteitsnorm.
- LCS oplossing : rond de geldende Europese en Vlaamse milieukwaliteitsnorm

In onderstaande tabellen zijn de samenstellingen van de synthetische kwaliteitscontrolemonsters samengevat.

	LOQ oplossing AW	LOQ oplossing OW	LOQ oplossing GW
element	µg/l	µg/l	µg/l
aluminium	100		10
antimoon	10	10	3
arseen	5	2,5	3
barium	10	10	10
beryllium	1	0,5	
boor	100	100	100
cadmium	0,8	0,4	0,75
cerium	10		
chroom	10	10	10
ijzer	100		100
kobalt	0,6	0,3	0,3
koper	10	10	10
lood	10	10	3
mangaan	10		10
molybdeen	10	10	
nikkel	10	10	10
seleen	5	3	3
tellurium	10	10	
thallium	1	0,5	
tin	10	10	
titanium	10	10	
uranium	0,5	0,3	
vanadium	5	2,5	
zilver	1	0,4	
zink	50	50	50
element	mg/l	mg/l	mg/l
Ca	200	100	100
Cl	100	50	50
P	1	0,5	0,5
S	50	25	25
Mg	20	10	10
Na	50	25	25
K	10	5	5
C	20	10	10

Tabel 1: Samenstelling van de LOQ oplossing in functie van het type water

	LCS Oplossing AW	LCS Oplossing OW	LCS oplossing GW
element	µg/l	µg/l	µg/l
aluminium	300		30
antimoon	30	30	9
arseen	15	7,5	9
barium	30	30	30
beryllium	3	1,5	
boor	300	300	300
cadmium	2,4	1,2	2,25
cerium	30		
chroom	30	30	30
ijzer	300		300
kobalt	1,8	0,9	0,9
koper	30	30	30
lood	30	30	9
mangaan	30		30
molybdeen	30	30	
nikkel	30	30	30
seleen	15	9	9
tellurium	30	30	
thallium	3	1,5	
tin	30	30	
titanium	30	30	
uranium	1,5	0,9	
vanadium	15	7,5	
zilver	3	1,2	
zink	150	150	150
element	mg/l	mg/l	mg/l
Ca	200	100	100
Cl	100	50	50
P	1	0,5	0,5
S	50	25	25
Mg	20	10	10
Na	50	25	25
K	10	5	5
C	20	10	10

Tabel 2: Samenstelling van de LCS oplossing in functie van het type water

	ICS oplossing AW	ICS oplossing OW	ICS oplossing GW
element	µg/l	µg/l	µg/l
aluminium			
antimoon			
arseen			
barium			
beryllium			
boor			
cadmium			
cerium			
chroom			
ijzer			
kobalt			
koper			
lood			
mangaan			
molybdeen			
nikkel			
seleen			
tellurium			
thallium			
tin			
titanium			
uranium			
vanadium			
zilver			
zink			
element	mg/l	mg/l	mg/l
Ca	300	200	200
Cl	2000	750	750
P	100	5	5
S	100	100	100
Mg	100	50	50
Na	250	100	100
K	100	50	50
C	200	50	50

Tabel 3: Samenstelling van de ICS oplossing in functie van het type water

HOOFDSTUK 4. EVALUATIE ICP-MS METHODES

In dit hoofdstuk worden de resultaten besproken van de toetsing van de vooropgestelde criteria/eisen bij de bepaling van elementen cfr. WAC/III/B/011

QA/QC oplossing	Definitie	Criterium
LOQ	Limit of Quantification	6* st. dev. = LOQ < wettelijke RG
Interference check solutions	Spectral Interference Check	< wettelijke rapportagegrens of < LOQ
Procedureblanko	Method Blank	< ½ wettelijke rapportagegrens of ≤ ½ LOQ
Controle staal	Laboratory Control Sample	± 20 % juiste waarde
Interne standard	Internal Standard	70 -130 % recovery

Bijkomend worden de resultaten besproken van de inzet van een doorstroomanalysesysteem en aerosoldilutie voor de bepaling van elementen in (zwaar) beladen matrices met ICP-MS.

4.1. BESCHRIJVING ANALYSE ICP-MS METHODES

4.1.1. ICP-MS (ANALYSE CONFORM WAC/III/B/11)

Voor de bepaling van monsters type afvalwater:

- Destructie conform WAC/III/B/002 : 25 ml monster + 6 ml HCl + 2 ml HNO₃
- Aanlengen tot 50 ml
- Monster verder 10 maal verdunnen.
- Kalibratiestandaarden in 2% HNO₃ + 1% HCl
- Interne standaarden, indien > 30 % afwijking, bijkomend verdunnen

Voor de bepaling van monsters type oppervlaktewater:

- Destructie conform WAC/III/B/002 : 25 ml monster + 6 ml HCl + 2 ml HNO₃
- Aanlengen tot 50 ml
- Monster verder 5 maal verdunnen.
- Kalibratiestandaarden in 2 % HNO₃ + 1% HCl
- Interne standaarden, indien > 30 % afwijking, bijkomend verdunnen

Voor de bepaling van monsters type grondwater:

- Rechtstreekse analyse
- Kalibratiestandaarden in 2 % HNO₃ + 1% HCl
- Interne standaarden, indien > 30 % afwijking, bijkomend verdunnen

Door het VITO laboratorium werden alle synthetische monsters in 6-voud geanalyseerd met ICP-MS (Nexion 300s, Perkin Elmer).

4.1.2. DOORSTROOMANALYSE ICP-MS

Voor de bepaling van monsters type afvalwater:

- Destructie conform WAC/III/B/002 : 25 ml monster + 6 ml HCl + 2 ml HNO₃
- Rechtstreekse analyse
- Kalibratiestandaarden in 2 % HNO₃ + 1% HCl
- Interne standaarden, indien > 30 % afwijking, bijkomend verdunnen

Voor de bepaling van monsters type oppervlaktewater:

- Destructie conform WAC/III/B/002 : 25 ml monster + 6 ml HCl + 2 ml HNO₃
- Rechtstreekse analyse
- Kalibratiestandaarden in 2 % HNO₃ + 1% HCl
- Interne standaarden, indien > 30 % afwijking, bijkomend verdunnen

Voor de bepaling van monsters type grondwater:

- Rechtstreekse analyse
- Kalibratiestandaarden in 2 % HNO₃ + 1% HCl
- Interne standaarden, indien > 30 % afwijking, bijkomend verdunnen

Door het VITO laboratorium werden alle afvalwatermonsters/oppervlaktewatermonsters en grondwatermonsters in 6-voud geanalyseerd met 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, Sc en Tb. De concentratie van de elementen in de interne standaard oplossing bedraagt 100 µg/l voor In, Rh en Tb, 1000 mg/l voor Ge en 300 mg/l voor Sc. Volgende elementen en interne standaarden werden geselecteerd.

Element	Massa/Mode	Interne standaard
V	V_DRC 51	GE_DRC 72
Cr	Cr_DRC 52	GE_DRC 72
Mn	Mn_DRC 55	GE_DRC 72
Se	Se_DRC 82	GE_DRC 72
Ti	Ti_KEDHF 49	Sc_KEDHF 45
Mn	Mn_KEDHF 55	Sc_KEDHF 45
Fe	Fe_KEDHF 56	Sc_KEDHF 45
Cr	Cr_KEDHF 52	Ge_KEDHF 72
Co	Co_KEDHF 59	Ge_KEDHF 72
Ni	Ni_KEDHF 60	Ge_KEDHF 72
Cu	Cu_KEDHF63	Ge_KEDHF 72
Zn	Zn_KEDHF 68	Ge_KEDHF 72
As	As_KEDHF 75	Ge_KEDHF 72
Cd	Cd_KEDHF 114	In_KEDHF 115
Mo	Mo_KEDLF 95	Rh_KEDLF 103
Ag	Ag_KEDLF 107	Rh_KEDLF 103
Sn	Sn_KEDLF 120	In_KEDLF 115
Sb	Sb_KEDLF 121	In_KEDLF 115
Ce	Ce_KEDLF140	In_KEDLF 115

Element	Massa/Mode	Interne standaard
Tl	Tl_KEDLF 205	Tb_KEDLF 159
Pb	Pb_KEDLF 208	Tb_KEDLF 159
Hg	Hg_KEDLF 202	Tb_KEDLF 159
U	U_KEDLF 238	Tb_KEDLF 159
Be	Be_KED 9	Sc_KED 45
Be	B_KED 10	Sc_KED 45
Al	Al_KED 27	Sc_KED 45
Te	Te_KED 126	In_KED 115
Ba	Ba_KED 137	In_KED 115

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

Parameter	Value
Autosampler	ESI SC4 DX Prep-fast
Loop size	1500 µl

Bijkomend werden volgende instelling van het doorstroomanalysesysteem gebruikt.

Action	Fast Fias 2000 ms	Fast Fias 5000 ms
Delay	2 sec.	2 sec.
Trigger instrument		
Delay	1 sec.	1 sec.
Inject	2 sec.	2 sec.
Delay	8 sec.	12 sec.

4.1.3. AEROSOLDILUTIE ICP-MS

Voor de bepaling van monsters type afvalwater:

- Destructie conform WAC/III/B/002 : 25 ml monster + 6 ml HCl + 2 ml HNO₃
- Rechtstreekse analyse
- Interne standaarden, indien > 30 % afwijking, bijkomend verdunnen

Voor de bepaling van monsters type oppervlaktewater:

- Destructie conform WAC/III/B/002 : 25 ml monster + 6 ml HCl + 2 ml HNO₃
- Rechtstreekse analyse
- Interne standaarden, indien > 30 % afwijking, bijkomend verdunnen

Voor de bepaling van monsters type grondwater:

- Rechtstreekse analyse
- Interne standaarden, indien > 30 % afwijking, bijkomend verdunnen

Door het Agilent ICP-MS partner lab Eurofins Analytico werden alle afvalwatermonsters, oppervlaktewatermonsters en grondwatermonsters geanalyseerd met een Agilent 7900 ICPMS. Hierbij werd aerosoldilutie uitgevoerd met Ultra High Matrix Introduction technologie, met een UHMI-4 setting (ca. 4x verdunning t.o.v. general mode), gebruik makend van volgende interne standaarden: ⁶Li, ⁴⁵Sc, ⁷²Ge, ¹⁰³Rh, ¹⁹³Ir. Volgende elementen werden geanalyseerd

	Element/mode
aluminium	27 Al [He]
antimoon	121 Sb [He]
arseen	75 As [He]
barium	137 Ba [He]
beryllium	9 Be [No Gas]
boor	10 B [No Gas]
cadmium	114 Cd [He]
cerium	142 Ce [He]
chroom	52 Cr [He]

	Element/mode
ijzer	56 Fe [H2]
kobalt	59 Co [He]
koper	65 Cu [He]
lood	208 Pb [He]
mangaan	55 Mn [H2]
molybdeen	95 Mo [He]
nikkel	60 Ni [He]
seleen	78 Se [H2]
tellurium	126 Te [He]
thallium	205 Tl [He]
tin	120 Sn [He]
titanium	47 Ti [He]
uranium	238 U [He]
vanadium	51 V [He]
zilver	107 Ag [He]
zink	68 Zn [He]

4.2. RESULTATEN ANALYSE SYNTHETISCHE MONSTERS

4.2.1. ANALYSE VAN SYNTHETISCHE LOQ OPLOSSINGEN – BEPALING VAN DE LOQ

Voor de bepaling van de LOQ werd in zes meetreeksen (afzonderlijke kalibraties) het (in geval van AW en OW gedestrueerde) LOQ synthetisch monster geanalyseerd. Er werden eveneens 6 afzonderlijke destructies per QA/QC monster uitgevoerd. 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).

Volgende 4 methodes werden geëvalueerd:

1. ICP-MS
2. Doorstroomanalyse (2 sec injectie) / ICP-MS
3. Doorstroomanalyse (5 sec injectie) / ICP-MS
4. Aerosoldilutie (4 x)/ ICP-MS

Waarbij voor methode 1, de gedestrueerde afvalwaters 10 maal werden verdund en de gedestrueerde oppervlaktewaters 5 maal werden verdund voor de analyse met ICP-MS. In het geval van methode 2, 3 en 4 werden de gedestrueerde monsters rechtstreeks geanalyseerd (matrix 12 % HCl + 4 %HNO₃).

In Tabel 4 zijn de resultaten van de LOQ berekeningen samengevat (groen = voldoet aan criterium < wettelijke RG; rood = voldoet niet aan criterium < wettelijke RG). Bij de bepaling met ICP-MS wordt steeds voldaan aan het LOQ criterium < wettelijke RG. Bij de doorstroomanalyse (2 sec) ICP-MS methode wordt niet voldaan aan het criterium voor LOQ AW en OW. Er werd echter vastgesteld dat de commercieel aangekochte synthetische QA/QC oplossingen een neerslag vertoonden en de

resultaten van de LCS analyses (waarbij dezelfde oplossingen werden gebruikt) tonen eveneens aan dat voor As (en Sn) er problemen zijn naar stabiliteit van de stock oplossingen.

Bij de bepaling van Se met de doorstroomanalyse (2 sec) ICP-MS methode wordt niet voldaan aan het criterium voor LOQ AW. Se⁸² werd bepaald in DRC mode en bij injecties van 2 sec werd bij deze test te lage gevoeligheid vastgesteld. Eenzelfde opmerking kan worden gemaakt voor Cd¹¹⁴, gemeten in KED (high flow). Echter, de juistheid van de bepalingen (afwijking t.o.v. de theoretische waarde) in de LOQ oplossingen voor deze elementen is wel goed zoals kan afgeleid worden in Tabel 6. 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 LCS oplossing met en zonder Se spike (ca. 7,2 ml/min). Voor de bepaling van Cd werd een 1 ppm Mo oplossing met en zonder Cd spike gebruikt. Voor Cd¹¹⁴ werd op deze manier een LOQ (5 sec) berekend van 0,3 µg/l op afvalwater en 0,2 µg/l op oppervlaktewater. Voor Se⁸² kon op deze manier echter niet voldaan worden aan de wettelijke LOQ.

4.2.2. ANALYSE VAN DE LCS OPLOSSINGEN – BEPALING VAN DE JUISTHEID

De analyse van de LCS monsters werd in zes meetreeksen met afzonderlijke kalibraties uitgevoerd in geval van ICP-MS en doorstroomanalyse ICP-MS. In het geval van aerosoldilutie werden de LCS monsters in twee meetreeksen geanalyseerd. Er werden eveneens afzonderlijke destructies per QA/QC monster uitgevoerd.

Volgende 4 methodes werden geëvalueerd

1. ICP-MS
2. Doorstroomanalyse (2 sec injectie) / ICP-MS
3. Doorstroomanalyse (5 sec injectie) / ICP-MS
4. Aerosoldilutie (4 x)/ ICP-MS

Waarbij voor methode 1, de gedestruëerde afvalwaters 10 maal werden verdund en de gedestruëerde oppervlaktewaters 5 maal werden verdund voor de analyse met ICP-MS. In het geval van methode 2, 3 en 4 werden de gedestruëerde monsters rechtstreeks geanalyseerd (matrix 12 % HCl + 4 %l HNO₃).

In Tabel 5 zijn de resultaten van de analyse van de LCS monsters samengevat (groen = voldoet aan criterium < 20 % afwijking juiste waarde; rood = voldoet niet aan criterium < 20 % afwijking juiste waarde). Zoals besproken bij de LOQ monsters, was er een probleem van stabiliteit met de commercieel aangekochte synthetische QA/QC stock oplossingen voor As en Sn, waardoor afwijkende waarden werden bekomen.

In Tabel 6 zijn de resultaten van de juistheid van de LOQ oplossingen samengevat (groen = voldoet aan criterium < 20 % afwijking juiste waarde; rood = voldoet niet aan criterium < 20 % afwijking juiste waarde). Dit is niet opgenomen als QA/QA criterium, maar op basis van de resultaten kan worden besloten dat ook op het concentratieniveau van de wettelijke rapportagegrenzen bijna altijd kan voldaan worden aan het criterium voor juistheid. De afwijkingen voor boor en aluminium zijn hoogstwaarschijnlijk te wijten aan contaminatie.

4.2.3. ANALYSE VAN DE ICS OPLOSSINGEN

De analyse van de ICS monsters werd in zes meetreeksen met afzonderlijke kalibraties uitgevoerd in geval van ICP-MS en doorstroomanalyse ICP-MS. In het geval van aerosoldilutie werden de ICS monsters in twee meetreeksen geanalyseerd.

Volgende 4 methodes werden geëvalueerd

1. ICP-MS
2. Doorstroomanalyse (2 sec injectie) / ICP-MS
3. Doorstroomanalyse (5 sec injectie) / ICP-MS
4. Aerosoldilutie (4 x)/ ICP-MS

Waarbij voor methode 1, het ICS AW monster 10 maal werd verdund en het ICS OW monster 5 maal werd verdund voor de analyse met ICP-MS. In het geval van methode 2, 3 en 4 werden de ICS monsters rechtstreeks geanalyseerd. In Tabel 7 zijn de resultaten van de analyse van de ICS monsters samengevat (groen = voldoet aan criterium < wettelijke RG; rood = voldoet niet aan criterium < wettelijke RG). In alle gevallen wordt voldaan aan dit criterium.

4.2.4. ANALYSE VAN DE PROCEDURE BLANCO

De analyse van de procedure blanco werd in zes meetreeksen met afzonderlijke kalibraties uitgevoerd in geval van ICP-MS en doorstroomanalyse ICP-MS. Er werden 2 gedestruëerde procedure blanco's aangemaakt (elk 3 maal geanalyseerd). In het geval van aerosoldilutie werd deze in twee meetreeksen geanalyseerd.

Volgende 4 methodes werden geëvalueerd

1. ICP-MS
2. Doorstroomanalyse (2 sec injectie) / ICP-MS
3. Doorstroomanalyse (5 sec injectie) / ICP-MS
4. Aerosoldilutie (4 x)/ ICP-MS

Waarbij voor methode 1, de gedestruëerde procedure blanco AW 10 maal werd verdund en voor OW 5 maal werd verdund voor de analyse met ICP-MS. In het geval van methode 2, 3 en 4 werden de gedestruëerde procedure blanco's rechtstreeks geanalyseerd. In Tabel 8 zijn de resultaten van de analyse van de procedure blanco's samengevat (groen = voldoet aan criterium < ½ wettelijke RG; rood = voldoet niet aan criterium < ½ wettelijke RG).

Tabel 4: Resultaten van de analyse van de LOQ monsters (uitgedrukt in µg/l als berekende bepalingsgrenzen, 6 * st. dev., groen = voldoet aan criterium)

element	RG AW	RG OW	RG GW	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	FIA-ICP-MS (2 sec)	FIA-ICP-MS (2 sec)	FIA-ICP-MS (2 sec)	FIA-ICP-MS (5 sec)	FIA-ICP-MS (5 sec)	FIA-ICP-MS (5 sec)	AD-ICP-MS	AD-ICP-MS	AD-ICP-MS
	µg/l	µg/l	µg/l	LOQ AW	LOQ OW	LOQ GW	LOQ AW	LOQ OW	LOQ GW	LOQ AW	LOQ OW	LOQ GW	LOQ AW	LOQ OW	LOQ GW
aluminium	100		20	15,49	10,86	1,46	30,37	18,55	3,35	19,81	16,67	4,56	19,54	14,05	6,33
antimoon	30	30	3	2,21	0,87	0,30	6,19	2,78	1,16	3,28	2,47	0,48	1,45	0,89	0,46
arseen	5	2,5	3	2,82	0,90	0,51	5,34	2,96	2,27	2,43	1,95	1,20	0,70	1,03	0,71
barium	21	21	300	3,93	5,53	6,43	5,76	2,07	2,66	4,13	1,57	1,51	0,58	0,70	0,93
beryllium	1	0,5		0,53	0,30	0,01	0,57	0,23	0,11	0,74	0,23	0,02	0,10	0,10	0,01
boor	210	210	300	29,03	71,14	19,79	69,69	78,54	40,73	99,93	66,80	36,47	14,73	19,08	11,09
cadmium	0,8	0,4	0,75	0,67	0,37	0,16	0,73	0,58	0,59	0,88	0,67	0,17	0,20	0,22	0,16
cerium	100			3,06	0,06	0,01	5,72	1,23	2,95	4,72	1,02	0,08	0,76	0,09	0,04
chromium	15	15	15	3,49	1,99	1,73	3,96	3,24	1,87	3,10	3,39	2,81	1,18	0,78	0,88
ijzer	100		6000	46,3	10,15	38,61	34,55	35,73	16,72	30,48	28,50	37,73	35,76	6,59	6,16
kobalt	0,6	0,3	0,3	0,31	0,17	0,04	0,35	0,16	0,16	0,34	0,20	0,11	0,09	0,08	0,06
koper	15	15	30	2,44	1,28	1,30	2,52	2,94	1,69	1,80	2,17	2,86	1,95	1,71	1,58
lood	15	15	3	1,48	1,30	0,26	5,84	2,61	0,90	2,61	2,23	0,68	0,78	0,77	0,34
mangaan	20		300	2,58	0,47	2,49	3,89	0,91	3,32	4,12	1,03	2,72	0,69	0,25	0,39
molybdeen	105	105		1,24	1,44	0,03	6,24	1,57	0,30	2,66	1,99	0,07	0,63	1,00	0,06
nikkel	9	9	6,9	6,59	2,05	1,03	3,69	4,45	2,52	2,41	3,97	2,86	2,78	2,85	2,09
seleen	5	3	3	2,85	2,06	0,27	3,17	6,49	1,66	1,33	1,73	0,52	0,85	0,51	0,36
tellurium	30	30		3,21	2,90	0,01	3,45	1,16	0,14	1,71	0,82	0,07	2,10	3,08	0,14
thallium	1	0,5		0,30	0,10	0,00	0,39	0,21	0,03	0,27	0,14	0,01	0,10	0,05	0,01
tin	12	12		1,02	0,67	0,02	4,96	3,08	8,46	2,56	1,10	24,29	1,11	1,20	0,35
titanium	30	30		18,63	12,46	1,08	32,28	24,02	7,94	16,21	13,68	6,43	7,97	5,75	0,46
uranium	0,5	0,3		0,12	0,04	0,00	0,25	0,20	0,03	0,11	0,08	0,02	0,07	0,02	0,002
vanadium	5	2,5		1,01	0,48	0,01	1,64	0,70	0,10	1,32	1,02	0,07	1,65	1,11	0,86
zilver	1	0,4		0,20	0,08	0,00	0,32	0,20	0,02	0,29	0,12	0,02	0,20	0,03	0,005
zink	60	60	91,5	16,20	15,29	15,88	19,68	12,83	12,52	11,56	13,21	15,60	24,27	11,48	7,44

Tabel 5: Resultaten van de analyse van de laboratory control samples (uitgedrukt als % afwijking van de theoretische waarde, groen = voldoet aan criterium)

	LCS AW	LCS OW	LCS GW	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	FIA-ICP-MS (2 sec)	FIA-ICP-MS (2 sec)	FIA-ICP-MS (2 sec)	FIA-ICP-MS (5 sec)	FIA-ICP-MS (5 sec)	FIA-ICP-MS (5 sec)	AD-ICP-MS	AD-ICP-MS	AD-ICP-MS
element	µg/l	µg/l	µg/l	LCS AW	LCS OW	LCS GW	LCS AW	LCS OW	LCS GW	LCS AW	LCS OW	LCS GW	LCS AW	LCS OW	LCS GW
aluminium	300		30	18%		4%	3%		7%	5%		7%	-6%		-10%
antimoon	30	30	9	6%	-3%	-1%	2%	-2%	5%	-4%	-4%	4%	0%	-6%	8%
arseen	15	7,5	9	-1%	-39%	0%	-22%	-35%	5%	-36%	-47%	6%	-12%	-46%	3%
barium	30	30	30	17%	14%	6%	8%	6%	6%	0%	3%	3%	4%	2%	8%
beryllium	3	1,5		23%	24%		-2%	-2%		5%	8%		1%	-1%	
boor	300	300	300	28%	23%	31%	-12%	-10%	-8%	-12%	-7%	5%	-2%	1%	-4%
cadmium	2,4	1,2	2,25	9%	-4%	-6%	3%	-2%	3%	-2%	4%	-2%	0%	-2%	4%
cerium	30			5%			9%			3%			1%		
chroom	30	30	30	7%	8%	2%	15%	15%	4%	10%	10%	3%	-1%	-1%	-2%
ijzer	300		300	3%		5%	3%		3%	3%		5%	-3%		2%
kobalt	1,8	0,9	0,9	15%	12%	8%	15%	23%	9%	10%	13%	6%	3%	-1%	-1%
koper	30	30	30	14%	9%	1%	12%	11%	3%	6%	7%	2%	1%	0%	0%
lood	30	30	9	9%	5%	-3%	4%	4%	4%	-2%	1%	2%	-1%	-3%	3%
mangaan	30		30	5%		-2%	4%		3%	1%		3%	4%		3%
molybdeen	30	30		10%	5%		5%	3%		0%	1%		2%	-1%	
nikkel	30	30	30	14%	10%	4%	12%	11%	3%	7%	7%	3%	0%	0%	-4%
seleen	15	9	9	0%	-10%	-15%	-6%	-8%	-8%	-14%	-15%	-4%	-2%	-5%	1%
tellurium	30	30		4%	-10%		-8%	-12%		-16%	-18%		-7%	-16%	
thallium	3	1,5		5%	2%		1%	2%		-3%	-2%		3%	0%	
tin	30	30		1%	-15%		-21%	-16%		-29%	-19%		-17%	-27%	
titanium	30	30		3%	-4%		-2%	6%		5%	6%		1%	-1%	
uranium	1,5	0,9		11%	8%		5%	6%		0%	3%		-10%	-11%	
vanadium	15	7,5		11%	9%		18%	14%		12%	16%		1%	-3%	
zilver	3	1,2		7%	4%		5%	7%		2%	3%		1%	1%	
zink	150	150	150	3%	18%	2%	-1%	4%	-6%	-6%	-3%	-5%	2%	3%	0%

Tabel 6: Resultaten van de analyse van de LOQ control samples (uitgedrukt in µg/l, groen = voldoet aan criterium)

element	LOQ AW	LOQ OW	LOQ GW	FIA-ICP-MS (2 sec)	FIA-ICP-MS (2 sec)	FIA-ICP-MS (2 sec)	FIA-ICP-MS (5 sec)	FIA-ICP-MS (5 sec)	FIA-ICP-MS (5 sec)	AD-ICP-MS	AD-ICP-MS	AD-ICP-MS
	µg/l	µg/l	µg/l	LOQ AW	LOQ OW	LOQ GW	LOQ AW	LOQ OW	LOQ GW	LOQ AW	LOQ OW	LOQ GW
aluminium	100		10	105,86	6,47	11,55	106,04	6,46	11,60	88,71	-5,69	5,91
antimoon	10	10	3	10,30	9,96	3,20	9,87	9,68	3,22	9,80	9,45	3,22
arseen	5	2,5	3	4,37	2,36	3,48	3,38	1,58	3,07	4,67	1,40	3,09
barium	10	10	10	11,02	10,63	10,38	10,72	10,16	10,34	10,26	10,09	10,51
beryllium	1	0,5		1,01	0,50	0,01	1,10	0,55	0,01	1,07	0,54	0,00
boor	100	100	100	63,07	65,37	81,24	100,94	97,17	90,94	95,20	98,10	91,94
cadmium	0,8	0,4	0,75	0,93	0,44	0,78	0,80	0,39	0,74	0,82	0,41	0,79
cerium	10			10,90	0,30	0,24	10,49	0,22	0,03	9,91	0,03	0,02
chromium	10	10	10	11,91	11,71	10,35	11,34	11,26	10,09	9,15	9,23	9,25
ijzer	100		100	105,83	8,84	100,40	104,16	8,49	102,01	91,39	-11,41	91,77
kobalt	0,6	0,3	0,3	0,71	0,37	0,33	0,69	0,36	0,32	0,61	0,30	0,28
koper	10	10	10	10,96	10,90	10,38	10,47	10,79	10,02	9,88	9,69	9,25
lood	10	10	3	10,69	10,36	3,23	9,98	10,04	3,19	9,76	9,58	3,02
mangaan	10		10	10,67	0,59	10,34	10,91	0,63	10,37	10,80	0,24	10,24
molybdeen	10	10		10,75	10,05	0,05	10,09	9,87	0,02	9,98	9,75	-0,07
nikkel	10	10	10	11,56	11,32	10,53	11,18	10,82	10,35	10,05	9,93	9,30
seleen	5	3	3	4,47	3,03	2,57	4,47	2,70	2,78	5,03	2,91	3,01
tellurium	10	10		9,06	8,50	0,02	8,68	8,15	0,03	9,04	8,36	0,00
thallium	1	0,5		1,03	0,51	0,00	0,97	0,49	0,00	1,01	0,50	0,00
tin	10	10		7,49	8,03	0,61	7,09	8,00	1,69	6,56	5,71	-1,29
titanium	10	10		10,90	11,68	-0,41	12,53	11,39	1,07	9,59	9,83	-0,11
uranium	0,5	0,3		0,55	0,32	0,00	0,51	0,31	0,00	0,44	0,26	0,00
vanadium	5	2,5		5,90	3,01	0,03	5,79	2,95	0,03	5,08	2,34	-0,30
zilver	1	0,4		1,06	0,43	0,01	1,01	0,41	0,00	0,99	0,40	0,00
zink	50	50	50	50,09	50,01	48,37	49,05	48,26	46,89	54,83	54,11	49,17

Tabel 7: Resultaten van de analyse van de ICS control samples (uitgedrukt in µg/l, groen = voldoet aan criterium).

element	RG AW	RG OW	RG GW	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	FIA-ICP- MS (2 sec)	FIA-ICP- MS (2 sec)	FIA-ICP- MS (2 sec)	FIA-ICP- MS (5 sec)	FIA-ICP- MS (5 sec)	FIA-ICP- MS (5 sec)	AD-ICP- MS	AD-ICP- MS	AD-ICP- MS
	µg/l	µg/l	µg/l	ICS AW	ICS OW	ICS GW	ICS AW	ICS OW	ICS GW	ICS AW	ICS OW	ICS GW	ICS AW	ICS OW	ICS GW
aluminium	100		20	8,639	5,649	3,564	8,268	6,202	3,633	7,790	5,795	3,249	-6,803	-11,958	-2,439
antimoon	30	30	3	0,235	0,076	0,044	0,328	0,089	0,043	0,231	0,115	0,043	0,199	0,027	0,020
arseen	5	2,5	3	0,706	0,778	0,089	0,785	0,746	0,141	0,787	0,390	-0,012	0,242	0,182	-0,051
barium	21	21	300	6,419	5,338	1,800	0,740	0,305	0,248	0,830	0,266	0,239	0,370	-0,006	0,137
beryllium	1	0,5		0,057	0,047	0,005	0,022	0,027	0,002	0,036	0,014	-0,003	0,011	0,004	0,004
boor	210	210	300	76,003	26,289	1,535	-18,143	-33,558	-18,529	-0,191	-12,904	-10,862	29,097	12,740	1,995
cadmium	0,8	0,4	0,75	0,040	0,061	0,031	0,090	0,112	0,064	0,049	0,028	0,034	0,072	0,046	0,035
cerium	100			0,141	0,108	0,132	0,136	0,102	0,065	0,124	0,070	0,062	0,105	0,043	0,057
chroom	15	15	15	-0,040	0,378	0,134	0,436	0,310	0,177	0,479	0,270	0,185	-0,938	-1,139	-0,512
ijzer	100		6000	10,176	5,702	1,591	3,246	2,297	1,529	3,034	1,767	1,679	-11,797	-12,450	-6,330
kobalt	0,6	0,3	0,3	0,086	0,064	0,043	0,087	0,065	0,036	0,089	0,048	0,045	0,018	0,002	0,012
koper	15	15	30	0,316	0,200	0,136	0,392	0,278	0,109	0,361	0,256	0,135	-0,113	-0,404	-0,530
lood	15	15	3	1,649	0,888	0,722	1,490	0,860	0,778	1,428	0,828	0,776	1,282	0,569	0,661
mangaan	20		300	4,304	2,012	1,979	4,031	2,166	1,973	3,846	1,994	2,038	3,650	1,745	1,754
molybdeen	105	105		0,080	0,049	0,018	0,087	0,072	0,028	0,072	0,018	0,020	-0,072	-0,115	-0,067
nikkel	9	9	6,9	1,997	0,936	1,009	1,759	1,000	0,794	1,823	0,791	0,766	0,146	-0,453	-0,081
seleen	5	3	3	-0,789	-0,582	-0,393	-0,761	-0,218	-0,319	-0,588	-0,157	-0,227	0,031	0,009	-0,028
tellurium	30	30		0,143	0,107	0,004	0,008	0,007	0,007	0,021	-0,004	-0,002	0,051	0,031	0,014
thallium	1	0,5		0,016	0,016	0,006	0,003	0,001	0,004	0,004	0,001	0,004	0,008	0,006	0,005
tin	12	12		0,160	0,121	0,040	0,118	0,099	0,039	0,126	0,084	0,043	-2,468	-2,553	-1,340
titanium	30	30		2,798	0,419	0,187	3,235	2,754	0,427	1,699	1,993	0,420	1,403	-0,333	-0,056
uranium	0,5	0,3		0,012	0,006	0,003	0,008	0,001	0,001	0,007	-0,001	0,001	0,007	0,002	0,002
vanadium	5	2,5		0,199	0,119	0,062	0,251	0,162	0,075	0,214	0,135	0,063	-0,010	-0,032	-0,416
zilver	1	0,4		0,035	0,022	0,011	0,021	0,013	0,008	0,017	0,008	0,008	0,025	0,014	0,010
zink	60	60	91,5	6,769	3,098	2,390	5,519	2,774	2,416	4,431	2,576	2,230	4,956	2,620	2,340

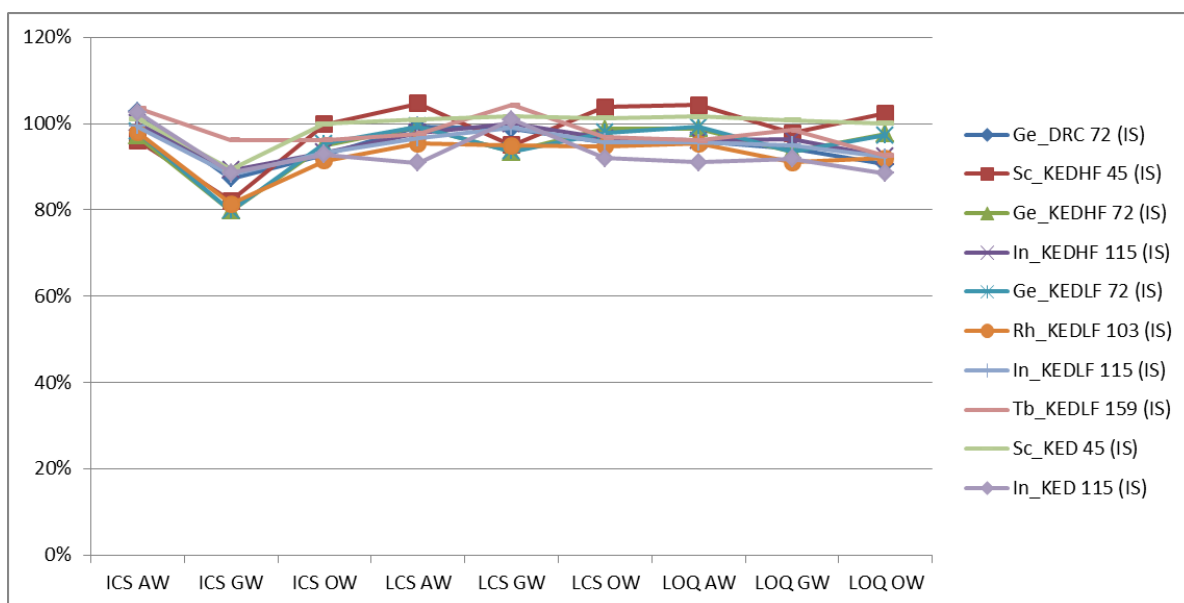
Tabel 8: Resultaten van de analyse van de gedestruëerde procedure blanco's (uitgedrukt in µg/l, groen = voldoet aan criterium).

element	1/2 RG AW	1/2 RG OW	ICP-MS	ICP-MS	FIA-ICP-MS (2 sec)	FIA-ICP-MS (2 sec)	FIA-ICP-MS (5 sec)	FIA-ICP-MS (5 sec)	AD-ICP-MS	AD-ICP-MS
	µg/l	µg/l	ICS AW	ICS OW	ICS AW	ICS OW	ICS AW	ICS OW	ICS AW	ICS OW
aluminium	50		6,584	5,972	11,779	11,779	13,084	13,084	-5,678	-5,678
antimoon	15	15	0,898	0,350	0,836	0,836	1,003	1,003	-0,046	-0,046
arseen	2,5	1,25	0,525	0,473	1,042	1,042	0,292	0,292	-0,064	-0,064
barium	10,5	10,5	-0,035	0,024	0,488	0,488	0,529	0,529	-0,064	-0,064
beryllium	0,5	0,25	0,112	0,038	0,422	0,422	0,546	0,546	0,008	0,008
boor	105	105	4,439	2,133	-15,866	-15,866	2,047	2,047	6,978	6,978
cadmium	0,4	0,2	0,021	0,028	0,093	0,093	-0,018	-0,018	0,008	0,008
cerium	50		0,041	0,026	0,440	0,440	0,275	0,275	-0,009	-0,009
chromium	7,5	7,5	0,087	0,337	0,217	0,217	0,124	0,124	-1,066	-1,066
ijzer	50		14,387	8,056	2,713	2,713	2,425	2,425	-2,123	-2,123
kobalt	0,3	0,15	0,038	0,024	0,107	0,107	0,028	0,028	-0,018	-0,018
koper	7,5	7,5	0,378	0,338	0,129	0,129	0,115	0,115	-0,681	-0,681
lood	7,5	7,5	0,116	0,106	0,299	0,299	0,119	0,119	-0,117	-0,117
mangaan	10		0,218	0,139	0,009	0,009	0,089	0,089	1,569	1,569
molybdeen	52,5	52,5	0,066	0,025	0,381	0,381	0,097	0,097	-0,128	-0,128
nikkel	4,5	4,5	0,433	0,287	0,116	0,116	0,001	0,001	-0,723	-0,723
seleen	2,5	1,5	0,331	0,295	0,602	0,602	0,531	0,531	0,009	0,009
tellurium	15	15	0,009	0,035	0,455	0,455	0,478	0,478	0,003	0,003
thallium	0,5	0,25	0,011	0,004	0,241	0,241	0,079	0,079	0,001	0,001
tin	6	6	0,180	0,163	1,328	1,328	1,263	1,263	-2,345	-2,345
titanium	15	15	0,083	0,796	1,742	1,742	2,102	2,102	-0,183	-0,183
uranium	0,25	0,15	0,006	0,002	0,246	0,246	0,101	0,101	-0,001	-0,001
vanadium	2,5	1,25	0,063	0,053	0,130	0,130	0,060	0,060	-0,148	-0,148
zilver	0,5	0,2	0,018	0,010	0,277	0,277	0,090	0,090	0,004	0,004
zink	30	30	3,372	2,260	1,595	1,595	0,880	0,880	3,789	3,789

4.2.5. TERUGVINDING VAN DE INTERNE STANDAARDEN

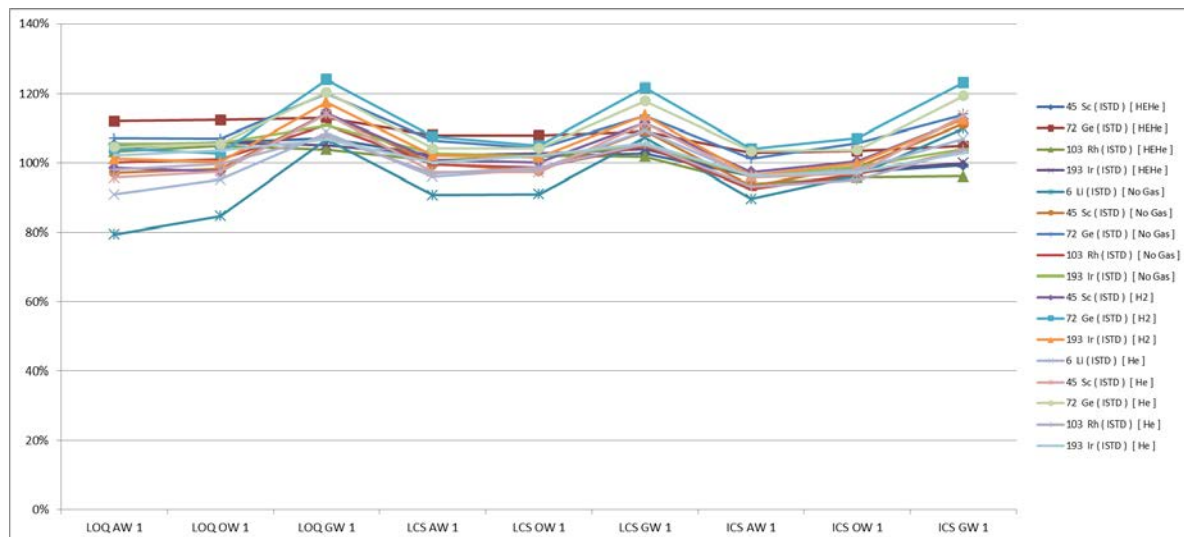
Voor de terugvinding van de interne standaarden werd een recovery tussen 70 – 130% als criterium vooropgesteld. Bij de ICP-MS methode werd het gedestruëerde afvalwater 10 maal verdund en het gedestruëerde oppervlaktewater 5 maal verdund, de grondwatermonsters werden rechtstreeks geanalyseerd. In het geval van de doorstroomanalyse en aerosoldilutie methode werden alle monsters rechtstreeks geanalyseerd. Belangrijk is op te merken dat bij elke meetreeks een nieuwe kalibratie werd uitgevoerd en de berekening van de terugvinding telkens (opnieuw) werd uitgevoerd op de kalibratieblanco.

In het geval van de ICP-MS methode, kan worden vastgesteld dat – zoals verwacht - de meeste onderdrukking (ca. 20 %) wordt vastgesteld bij de rechtstreekse bepaling van ICS GW. Aan het criterium voor de recovery van de interne standaard tussen 70 – 130% wordt in alle gevallen voldaan.



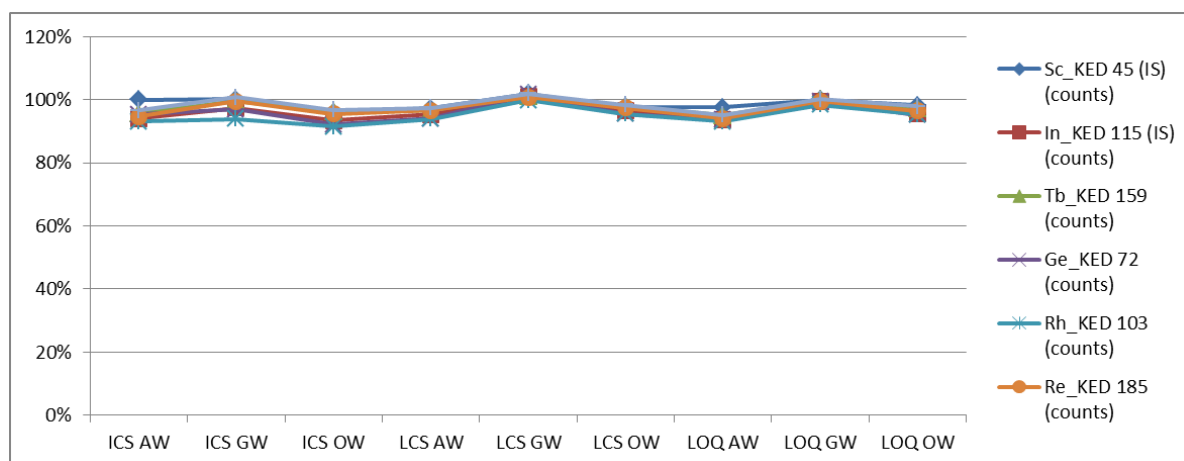
Figuur 6: Terugvinding van de interne standaarden (gemiddelde waarde van 5 metingen) van de synthetische QA/QC monsters met ICP-MS.

In het geval van de aerosoldilutie ICP-MS methode, kan worden vastgesteld dat aan het criterium voor de recovery van de interne standaard tussen 70 – 130% in alle gevallen wordt voldaan. De kalibratie werd uitgevoerd in 4% HNO₃ en 12% HCl matrix (geen matrix matching t.o.v. grondwater matrix).



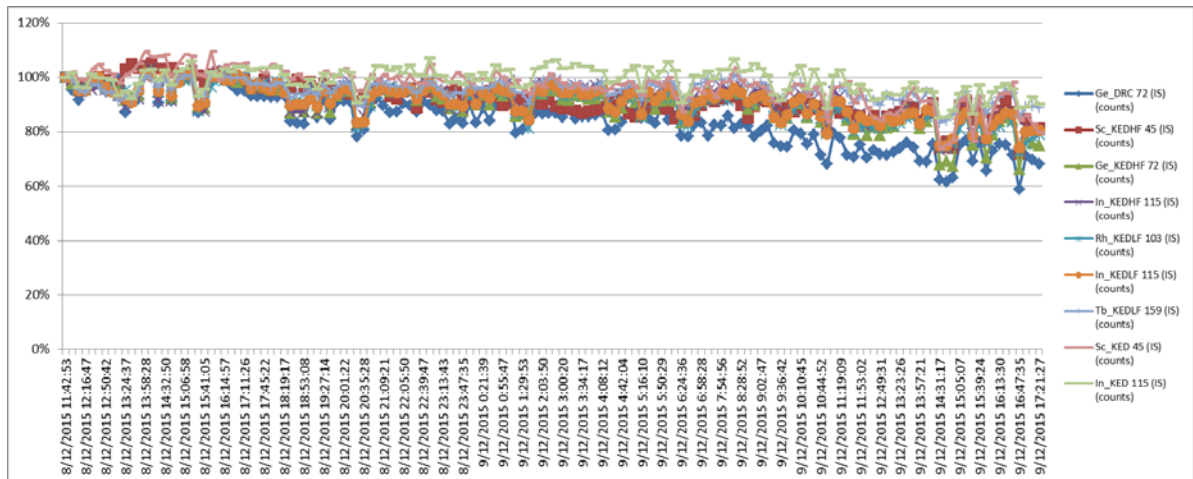
Figuur 7: Terugvinding van de interne standaarden (gemiddelde waarde van 2 metingen) van de synthetische QA/QC monsters met aerosoldilutie ICP-MS.

Voor de doorstroomanalyse ICP-MS methode kan ook worden vastgesteld dat aan het criterium voor de recovery van de interne standaard tussen 70 – 130% in alle gevallen werd voldaan.



Figuur 8: Terugvinding van de interne standaarden (gemiddelde waarde van 6 metingen) van de synthetische QA/QC monsters met doorstroomanalyse (5 sec. / KED mode) ICP-MS.

Bijkomend voordeel van de doorstroomanalyse ICP-MS methode is dat door de korte injecties, slechts een beperkte hoeveelheid monster naar het ICP-MS instrument wordt gestuurd (5 sec ~ 20 µl monster, 2 sec ~ 8 µl monster) en dit de stabiliteit van de ICP-MS meting op lange termijn ten goede komt. In Figuur 9 zijn de terugvindingen berekend over een periode van 30 uur, waarbij continu de synthetische QA/QC monsters met doorstroomanalyse (5 sec) ICP-MS methode werden geanalyseerd.



Figuur 9: Terugvinding van de interne standaarden in de meetreeksen van de synthetische QA/QC monsters over periode van 30 uur met doorstroomanalyse (5 sec.) ICP-MS

HOOFDSTUK 5. BESLUIT

De rapportagegrens is een belangrijke analytische eis in de milieuwetgeving. Het is de minimale concentratie die een laboratorium dient te rapporteren op het analyseverslag. Om overschrijding van een normwaarde te kunnen toetsen, wordt als vuistregel gehanteerd dat de rapportagegrens ten hoogste 30 % van de geldende Europese en Vlaamse milieukwaliteitsnorm mag bedragen. In de praktijk wordt door een erkend laboratorium, tijdens de validatie van een analysemethode, de bepalingsgrens afgeleid. De bepalingsgrens is de laagste concentratie van een component in het monster die met de analysemethode nog gekwantificeerd kan worden. Het erkend laboratorium moet kunnen aantonen dat de door hen afgeleide bepalingsgrens kleiner of gelijk is aan de door de wetgeving vastgelegde rapportagegrens.

De onderbouwing van de rapportagegrenzen voor afval-, grond- en oppervlaktewater in het kader van de erkenningen is terug te vinden in het VITO rapport 2015/SCT/R/050. Hierbij werd vastgesteld dat de ICP-MS methode gevoeliger is dan de ICP-OES methode (met andere woorden lagere bepalingsgrenzen), maar anderzijds dat de ICP-MS methode meer onderhevig is aan interferenties en de methode complexer in operationele bediening en interpretatie van de data is in vergelijking met de ICP-OES methode.

Op basis van discussies met de erkende laboratoria in de LNE werkgroep water (partim anorganische) werden bijkomende afspraken gemaakt rond de te analyseren kwaliteitscontrole oplossingen (en de bijhorende criteria) bij het toepassen van WAC/III/B/011 (Bepaling van elementen met inductief gekoppeld plasma - massaspectrometrie, ICP-MS), met name

QA/QC oplossing	Definitie	Criterium
LOQ	Limit of Quantification	6* st. dev. = LOQ < wettelijke RG
Interference check solutions	Spectral Interference Check	< wettelijke rapportagegrens of < LOQ
Procedureblanco	Method Blank	< ½ wettelijke rapportagegrens of ≤ ½ LOQ
Controle staal	Laboratory Control Sample	± 20 % juiste waarde
Interne standard	Internal Standard	70 -130 % recovery

Dit rapport omvat de verwerking van de analyses van de synthetische QA/QC monsters en de toetsing aan de vooropgestelde criteria voor de bepaling van elementen conform WAC/III/B/011. Bijkomend werd de inzet geëvalueerd van twee innovatieve monsterintroductie methodes voor de bepaling van elementen in (zwaar) beladen matrices met ICP-MS

- o **doorstroomanalysestelsel** (Flow injection analysis), dit is een geautomatiseerd systeem, waarbij µl hoeveelheden monster worden geïnjecteerd in tegenstelling tot de introductie van 5 à 10 ml monster. Dit heeft tot gevolg dat het ICP-MS toestel veel minder wordt blootgesteld aan matrix, bovendien worden ook memory effecten verminderd.
- o **aerosoldilutie**, hierbij maakt men gebruik van een extra argon gasstroom toegevoegd tussen de sproeikamer en toorts. Aerosol worden verdund en dus verminderen zowel de monstrematrix als de waterdamp belasting van het plasma.

Hierdoor kan het plasma veel hoger TDS niveaus dan 0,2% die typerend zijn voor ICP-MS, tolereren en verminderen ook de effecten van matrix onderdrukking.

Op basis van de resultaten van de analyse van de synthetische QA/QC monsters conform WAC/III/B/011 kan besloten worden dat het implementeren van deze synthetische QA/QC monsters met bijhorende criteria haalbaar is. De gerapporteerde prestatiekenmerken (LOQ's en juistheid) van de verschillende instrumenten zijn gebaseerd op een eenmalige test en kunnen mits bijkomende optimalisatie nog mogelijks verbeterd worden.

Bij gebruik van innovatieve monsterintroductie systemen, zoals doorstroomanalyse en aerosoldilutie, kan eveneens worden voldaan aan de vooropgestelde criteria en zorgt dit bijkomend voor een mindere blootstelling van het ICP-MS instrument en betere stabiliteit. Bijkomend is hierbij een extra voorafgaandelijke verdunning van het monster niet noodzakelijk.

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-OES, *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 Kutscher, Julian Wills, 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-OES 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-OES 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