Best Beschikbare Technieken voor de bepaling van zware metalen in water in het kader van de erkenningen

Finaal rapport

C. Vanhoof, F. Beutels, W. Brusten, B. Noten, V. Corthouts en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van Aminal

2006/MIM/R/026

Milieumetingen

Februari 2006

INHOUDSTAFEL

I	NHOUDSTAFEL	1
S	AMENVATTING	4
0	VERZICHT TABELLEN	5
0	VERZICHT FIGUREN	6
A	FKORTINGEN	8
1	INLEIDING	9
2	NORMERINGEN VOOR DRINK-, GROND-, OPPERVLAKTE- EN AFVALWATER	10
3	CONSERVERING EN RECIPIENTEN	12
	 3.1 CONSERVERING EN BEWARING VAN WATERMONSTERS VOLGENS ISO 5667-3 3.2 CONSERVERING EN BEWARING VAN WATERMONSTERS VOOR HG BEPALING 	12 13
4	ONTSLUITINGSMETHODEN VOOR WATERMONSTERS	14
	 4.1 ONTSLUITING VAN WATERMONSTERS VOOR DE BEPALING VAN ZWARE METALEN (EXCLUSIEF HO 4.2 ONTSLUITING VAN WATERMONSTERS VOOR DE BEPALING VAN HG 4.2.1 Conservering en destructie met BrCl voor Hg metingen 	i) 14 16 <i>16</i>
5	ANALYSETECHNIEKEN EN MONSTERINTRODUCTIE-SYSTEMEN	22
	 5.1 ANALYSETECHNIEKEN	22 22 23 29 29 30 33
6	INTERNATIONALE EN EUROPESE NORMMETHODEN	36
7	LITERATUURSTUDIE	41
	7.1 ALGEMEEN 7.2 ICP-AES 7.3 HYDRIDEGENERATIE EN ULTRASOONVERSTUIVING 7.4 ICP-MS 7.5 PRECONCENTRATIETECHNIEKEN 7.6 ANDERE ANALYSETECHNIEKEN	41 43 44 47 48 49
8	EXPERIMENTELE VALIDATIEGEGEVENS	52
	 8.1 AANTOONBAARHEIDSGRENZEN ICP-AES ANALYSEN 8.2 VALIDATIEGEGEVENS HYDRIDE – ICP-AES 8.3 VALIDATIEGEGEVENS ULTRASOON – ICP-AES 8.4 BESLUIT EXPERIMENTELE VALIDATIEGEGEVENS 	52 54 61 61
9	PRESTATIEKENMERKEN PER ELEMENT	63
	9.1 ALUMINIUM 9.1.1 Conservering 9.1.2 Interferenties 9.1.3 Prestatiekenmerken	63 63 63 64

9.2	ANTIMOON	64
9.2.1	Conservering	64
9.2.2	Interferenties	65
9.2.3	Prestatiekenmerken	65
9.3	Arseen	
9.3.1	Conservering	
9.3.2	Interferenties	
9.3.3	Prestatiekenmerken	
9.4	CADMIUM	
9.4.1	Conservering	
9.4.2	Interferenties	
9.4.3	Prestatiekenmerken	
9.5	CHROOM	
9.5.1	Conservering	
9.5.2	Interferenties	
9.5.3	Prestatiekenmerken	
9.6	LJZER	72
9.6.1	Conservering	
9.6.2	Interferenties	
9.6.3	Prestatiekenmerken	
9.7	KOPER	73
9.7.1	Conservering	
9.7.2	Interferenties	
9.7.3	Prestatiekenmerken	
9.8	К ик	
9.8.1	Conservering	
9.8.2	Interferenties	
9.8.3	Prestatiekenmerken	
9.9	LOOD	
9.9.1	Conservering	
9.9.2	Interferenties	
9.9.3	Prestatiekenmerken	
9.10	MANGAAN	
9.10.	1 Conservering	
9.10.	2 Interferenties	
9.10.	3 Prestatiekenmerken	
9.11	NIKKEL	
9.11.	1 Conservering	
9.11.	2 Interferenties	
9.11.	3 Prestatiekenmerken	
9.12	SELEEN	
9.12.	1 Conservering	
9.12.	2 Interferenties	
9.12.	3 Prestatiekenmerken	
9.13		
9.13.	<i>1 Destructie van watermonsters voor Ag bepaling</i>	
9.13.	2 Conservering	
9.13.	3 Interferenties	
9.13.	4 Prestatiekenmerken	
9.14	ZINK	
9.14.	1 Conservering	
9.14.	2 Interferenties	
9.14.	<i>5 Prestatiekenmerken</i>	
10 WA	FERANALYSEN IN EUROPESE LANDEN	
10.1		02
10.1	DUIISLAND	
10.2	INEDEKLAND	

BEST BESCHIKBARE TECHNIEK VOOR DE BEPALING VAN ZWARE METALEN IN					
WATER					
11.1	Conservering				
11.2	ONTSLUITINGSMETHODE				
11.3	ANALYSEMETHODE				
12 REI	FERENTIES				

SAMENVATTING

Bij de bepaling van zware metalen in watermonsters dient een grote diversiteit aan matrices (afval-, oppervlakte-, grond- en drinkwater) geanalyseerd te worden en dit op concentratieniveaus die enkele decaden overspannen. Gezien het brede gamma aan analysen (parameter, matrix, concentratieniveau) binnen 1 erkenningspakket, is een evaluatie noodzakelijk van de huidige stand van zaken rond best beschikbare technieken voor de bepaling van zware metalen in afval-, oppervlakte-, grond- en drinkwater.

Voor het inventariseren van de referentiemethoden werd maximaal de huidige Europese en Internationale ontwikkelde normmethoden als basis genomen (EN en ISO normen ontwikkeld binnen CEN TC 230 en ISO TC 147). De prestatiekenmerken opgenomen in deze normmethoden werden per element (Ag, Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se en Zn) geïnventariseerd. De beschikbare gegevens werden verder onderbouwd met literatuurgegevens van de verschillende analysetechnieken en monsterintroductiesystemen, alsook met experimentele validatiegegevens van ICP-AES met klassieke verstuivers, hydride-ICP-AES **ICP-AES** met ultrasoonverstuiving. en De geïnventariseerde prestatiekenmerken werden per element en per matrix en per analysetechniek afgewogen t.o.v. de te toetsen normwaarde. Daarnaast werd een overzicht gegeven van de wettelijke context die bepalend is voor de finaliteit van het analyseresultaat (monitoring versus toetsingswaarde). Op basis van deze resultaten werden de best beschikbare technieken voor de bepaling van zware metalen in de verschillende types water geselecteerd.

In paragraaf 11 op pagina 96 is een overzicht gegeven van de best beschikbare technieken voor de bepaling van zware metalen in water. Naast de analysemethodiek werd ook de conservering en de ontsluitingsmethode, indien van toepassing, beschreven.

OVERZICHT TABELLEN

Tabel 1: Normwaarden voor drink-, grond-, oppervlakte- en afvalwater	.10
Tabel 2: Overzicht richtlijnen voor conservering van watermonsters	.12
Tabel 3: Rendementen Hg metingen met diverse conserveringen in drinkwater	.18
Tabel 4: Hg resultaten in afvalwater if.v. verschillende conserveringen	en
destructiemethoden	.20
Tabel 5: Vergelijking eigenschappen analysetechnieken	.28
Tabel 6: Analytische parameters van verschillende technieken voor de bepaling van As	s in
water ³⁸	.42
Tabel 7: Detectielimieten van diverse metalen (Bron: Perkin Elmer)	.43
Tabel 8: Detectielimieten van een 5% HNO ₃ oplossing in functie van	het
verstuivingssysteem	.44
Tabel 9: Detectielimieten van verschillende hydridesystemen ⁴²	.46
Tabel 10: Vergelijkende detectielimieten bekomen met een Jobin Yvon ULTIMA 2 ⁴³	.46
Tabel 11: Vergelijkende detectielimieten bekomen met een ultrasoon en een concentrise	che
verstuiver	.47
Tabel 12: Overzicht van de eigenschappen van de besproken analysetechnieken	.49
Tabel 13: Overzicht voltametrische technieken voor metaal analysen	.51
Tabel 14: Aantoonbaarheidsgrenzen (AG) van metalen in water onder verschillen	nde
meetcondities	.53
Tabel 15: Aantoonbaarheidsgrenzen voor As, Se en Sb met hydride-ICP-AES	.56
Tabel 16: Rendementen voor As na prereductie en hydridegeneratie i.f.v. tijd	.58
Tabel 17: Rendementen voor As, Se en Sb na prereductie en hydridegeneratie	. 59
Tabel 18: Aantoonbaarheidsgrenzen voor As, Se en Sb na ontsluiting, pre-reductie	en
hydridegeneratie	.60
Tabel 19: Vergelijkende Sb resultaten van afvalwaters met ICP-AES en hydride-ICP-AES	60
Tabel 20: Sb resultaten (hydride-ICP-AES) van gedopeerde afvalwaters	.60
Tabel 21: Aantoonbaarheidsgrenzen (AG) van metalen bepaald met ultrasoon ICP-AES	.61
Tabel 22: Interferenties voor het element Al	.63
Tabel 23: Prestatiekenmerken voor het element Al	.64
Tabel 24: Interferenties voor het element Sb	.65
Tabel 25: Prestatiekenmerken voor het element Sb	.65
Tabel 26: Interferenties voor het element As	.67
Tabel 2/: Prestatiekenmerken voor het element As	.6/
Tabel 28: Interferenties voor het element Cd	.68
Tabel 29: Prestatiekenmerken voor het element Cd	.69
Tabel 30: Interferenties voor het element Cr	. / 1
Tabel 31: Prestatiekenmerken voor het element Cr	. / 1
Tabel 32: Interferenties voor het element Fe	. 13
Tabel 33: Prestatiekenmerken voor het element Fe	. 13
Tabel 25: Interferenties voor net element Cu	. 74
1 abei 35: Prestatiekenmerken voor het element Cu	. 14
Tabel 30: Interferenties voor net element Hg	. /6
Tabel 37: Toelaatbare element concentraties voor Hg bepaling	. /6
1 abei 58: Prestatiekenmerken voor net element Hg	. /6
1 abel 39: Interterenties voor het element Pb	. /8

79
93
95
termonsters
97

OVERZICHT FIGUREN

Figuur 1: Schematische voorstelling vlam-AAS	24
Figuur 2: Schematische voorstelling grafietoven-AAS ¹⁰	24
Figuur 3: Schematische voorstelling ICP-AES ¹⁰	24
Figuur 4: Configuratie ICP-AES - links: radiale kijkrichting, rechts: axiale kijkrichting ¹⁰ 2	25
Figuur 5: Schematische voorstelling ICP-MS ¹⁰	25
Figuur 6: Typische detectielimietgebieden voor de verschillende technieken ¹⁰	26
Figuur 7: Schematische voorstelling van een dynamische reactiecel (DRC) ICP-MS ¹⁰ 2	28
Figuur 8: Scott verstuiverkamer (Bron: Perkin Elmer)	29
Figuur 9: Cycloon verstuiverkamers (50 ml) met en zonder centrale buis (Bron: Gla	ISS
expansion)	30
Figuur 10: Schematische voorstelling van cross-flow verstuiver met Scott verstuiverkam	er
	31
Figuur 11: Concentrische verstuivers van Meinhard (Bron: Meinhard)	31
Figuur 12: Concentrische verstuiver 'SeaSpray' (Bron: Glass Expansion)	32
Figuur 13: Noordermeer V-groove verstuiver	32
Figuur 14: VeeSpray (quartz) verstuiver (Bron: Glass expension)	32
Figuur 15: Ultrasoon verstuiver (Bron: CETAC Technologies)	33
Figuur 16: Hyridegeneratiesysteem (Bron: Jobin Yvon)	34
Figuur 17: On-line hydridegeneratiesysteem (Bron: Jobin Yvon)	35
Figuur 18: Meetgebied en detectielimieten voor sporenanalysen in water ³⁷ ⁴	41
Figuur 19: Schematische weergave van een HG systeem met (A) en zonder (B) U-vorm	ig
fasescheider	45
Figuur 20: Bepaling van As in regenwater met HG-AFS vergeleken met ICP-MS en DRO	C-
ICP-MS	48
Figuur 21: SPE uitvoeringsstappen	49
Figuur 22: Oplosbaarheid van AgCl in functie van de Cl concentratie	35

AFKORTINGEN

AAS	Atomaire Absorptie Spectrometrie
APDC	Ammonium 1-pyrrolidinedithiocarbamaat
AFS	Atomaire Fluorescentie Spectrometrie
DIPK	Diisopropylketon-xyleen
DPASV	Differentiële Puls Anodische Stripping Voltametrie
DRC	Dynamische reactiecel
ET-AAS	Electrothermische - Atomaire Absorptie Spectrometrie
F-AAS	Vlam - Atomaire Absorptie Spectrometrie
GF-AAS	Grafietoven - Atomaire Absorptie Spectrometrie
HG	Hydridegeneratie
HMDE	Hanging Mercury Drop Electrode
HMA-HMDC	hexamethyleenammonium-hexamethyleendithiocarbamaat
ICP-AES	Inductief gekoppeld plasma - Atomaire Emissie Spectrometrie
ICP-MS	Inductief gekoppeld plasma - Massa Spectrometrie
MIBK	Methyl-isobutylketon
NAA	Neutronen Activerings Analyse
PIXE	Particle Induced X-stralen Emissie Spectrometrie
SPE	Solid Phase Extraction
TDS	Total Dissolved Solids (totale hoeveelheid opgeloste deeltjes)
TXRF	Totale Reflectie X-stralen Fluorescentie Spectrometrie
XRF	X-stralen Fluorescentie Spectrometrie

1 INLEIDING

Binnen de erkenningen zal vanaf 2005 met één erkenningspakket worden gewerkt voor de bepaling van zware metalen (oa. Ag, Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se en Zn) in alle waterige matrices.

Gezien de grote diversiteit aan concentratieniveaus en matrices is een evaluatie noodzakelijk van de huidige stand van zaken rond best beschikbare technieken voor analyse van zware metalen in afval-, oppervlakte-, grond- en drinkwater. Bedoeling is te komen tot aanbevelingen en code van goede praktijk met welke techniek(en) en monstervoorbehandelingen de grote verscheidenheid aan metalen kunnen worden geanalyseerd rekening houdend met de in Europese richtlijnen vooropgestelde prestatiekenmerken. Als voorbeeld kan aangehaald worden dat in de Europese richtlijn betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd drinkwater een aantoonbaarheidsgrens van 1 µg/l voor Pb, As en Se wordt vooropgesteld, deze gehalten kunnen met huidig instrumentarium maar binnen enkele erkende laboratoria voor afvalwateranalyse (voornamelijk ICP-AES) momenteel gehaald worden.

Door het samenbrengen van alle matrices binnen 1 erkenningspakket dienen de verschillende technieken – alsook mogelijke monsterintroductiesystemen - op alle matrices gevalideerd te worden teneinde een zicht te krijgen op mogelijke complementariteit of verscheidenheid van deze technieken. Dit zal deels gebeuren op basis van literatuurstudie en commerciële applicatiegegevens van instrumentverdelers daarnaast ook op basis van experimentele validatiegegevens. De literatuurstudie zal stand van zaken geven rond huidige beschikbare instrumenten en nieuwe trends (ICP-AES, ICP-MS, GF-AAS, F-AAS, AFS, polarografie), daarnaast zal ook aandacht besteed worden aan nieuwe ontwikkelingen op het gebied van monsterintroductie- en monstervoorbehandelingssystemen – meestal bedoeld voor lagere gehalten te bepalen- zoals Concomitant Metal Analyser (CMA), ultrasoon nebulizer, hydridegeneratie, preconcentratie cartridges....

Volgende luiken worden in deze studie voorzien :

- Literatuurstudie van de verschillende analysetechnieken en monsterintroductiesystemen voor analyse van zware metalen in afval-, oppervlakte-, grond- en drinkwater. Bedoeling is te komen tot code van goede praktijk met welke techniek(en) en monstervoorbehandelingen alsook met welke nauwkeurigheid en precisie de grote verscheidenheid aan metalen kunnen worden geanalyseerd binnen één erkenningspakket.
- Aanvulling bestaande validatiegegevens en prestatiekenmerken conform nieuwe richtlijn rond validatie voor volgende parameters (Ag, Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se en Zn) op afval-, oppervlakte-, grond- en drinkwater met ICP-AES, ICP-MS en AFS en – afhankelijk van literatuurstudie - gekoppeld aan verschillende monsterintroductiesystemen.

2 NORMERINGEN VOOR DRINK-, GROND-, OPPERVLAKTE- EN AFVALWATER

Een overzicht van de normwaarden voor de verschillende zware metalen in de diverse watertypes is beschreven in Tabel 1. De brongegevens van de gerapporteerde normwaarden zijn voor:

- *Drinkwater*: Besluit van de Vlaamse regering houdende reglementering inzake de kwaliteit en levering van water, bestemd voor menselijke consumptie, Belgisch Staatsblad, 13 december 2002.¹ Dit besluit vervat de volledige omzetting van de Richtlijn 98/83/EG van de Raad van 3 november 1998 betreffende de kwaliteit van voor menselijke comsumptie bestemd water.
- *Grondwater*: Milieukwaliteitsnormen voor grondwater volgens Vlarem II, 12^{de} uitgave, 2005, bijlage 2.4.1.²
- *Grondwater*: VLAREBO Besluit van de Vlaamse regering dd 5 maart 1996 houdende Vlaams reglement betreffende de bodemsanering.
- *Oppervlaktewater*: Basismilieukwaliteitsnormen volgens Vlarem II, 12^{de} uitgave, 2005, bijlage 2.3.1.²
- *Afvalwater*: Per sector legt Bijlage 5.3.2. van Vlarem II sectorale lozingsvoorwaarden op voor bedrijfsafvalwater. Voor de parameters uit Bijlage 4.2.5.2. worden over alle sectoren heen de strengste lozingsvoorwaarden voor lozingen in oppervlaktewater uit Bijlage 5.3.2. overgenomen.²

Metaal	Drinkwater	Grondwater	Oppervlaktewater	Afvalwater
	μg/l	μg/l	$\mu g/l^{(7)}$	μg/l
Aluminium	200	50 ⁽³⁾	-	2000
		200 (2)		
Antimoon	5.0	10 ⁽²⁾	-	5000
Arseen	10	50 ⁽²⁾	30	10
		BSN: 20		
Barium	-	$100^{(3)}$	1000	-
Calcium	-	100 mg/l ⁽³⁾	-	-
Boor	1000	1000 (3)	-	3000
Cadmium	5 (4)	5 ⁽²⁾	1	10
		BSN: 5		
Chroom	50	50 ⁽²⁾	50	500
		BSN: 50		
Fosfor (P_2O_5)	-	400 (3)	1000 µg/l P	2000 µg/l P
Ijzer	200	50 ⁽³⁾	200 (1)	2000
		100 ⁽²⁾		
Kalium	-	$10 \text{ mg/l}^{(3)}$	-	-
		12 mg/l ⁽²⁾		
Koper	2000 (5)	$100^{(3)}$	50	100
		BSN: 100		
Kwik	1	1 ⁽²⁾	0.5	1
		BSN: 1		

Tabel 1: Normwaarden voor drink-, grond-, oppervlakte- en afvalwater

Metaal	Drinkwater	Grondwater	Oppervlaktewater	Afvalwater
	μg/l	μg/l	$\mu g/l^{(7)}$	μg/l
Lood	10	50 ⁽²⁾	50	50
		BSN: 20		
Magnesium	-	30 mg/l $^{(3)}$	-	-
		50 mg/l $^{(2)}$		
Mangaan	50	20 ⁽³⁾	200 (1)	1000
		50 ⁽²⁾		
Natrium	$200 \text{ mg/l}^{(6)}$	20 mg/l $^{(3)}$	-	-
		150 mg/l ⁽²⁾		
Nikkel	20	50 ⁽²⁾	50	500
		BSN: 40		
Seleen	10	$10^{(2)}$	10	100
Zilver	-	10 (2)	-	100
Zink	-	100 (3)	200	500
		BSN: 500		

⁽¹⁾ Opgelost

⁽²⁾ Maximaal toelaatbare concentratie (MTC)

⁽³⁾ Richtniveau (RN)

⁽⁴⁾ De waterleverancier streeft ernaar om de waarde van 3 μ g/l voor cadmium niet te overschrijden.

⁽⁵⁾ De waterleverancier moet ernaar streven om de waarde van 0.1 mg/l aan de uitgang van de waterbehandelingsinstallatie en 1.0 mg/l aan de grens tussen het waterdistributienetwerk en het huishoudelijke leidingnet niet te overschrijden.

⁽⁶⁾ De waterleverancier moet ernaar streven om de waarde van 150 mg/l niet te overschrijden aan de grens tussen het waterdistributienetwerk en het huishoudelijke leidingnet.

⁽⁷⁾ Een oppervlaktewater wordt geacht te voldoen aan de vermelde grenswaarde indien 90% van de metingen binnen één kalenderjaar voldoet aan deze grenswaarde. Van de 10% monsters die niet conform zijn mag het water met niet meer dan 50% afwijken van de grenswaarde. De grenswaarden voor Cd en Hg betreffen het rekenkundig gemiddelde van de in een jaar verkregen meetresultaten.

BSN: bodemsaneringsnorm

3 CONSERVERING EN RECIPIENTEN

Watermonsters zijn onderhevig aan veranderingen als gevolg van fysische, chemische en biologische reacties welke optreden tussen de tijd van bemonsteren en de analyse. Indien tijdens transport en bewaring niet de nodige conserveringen worden uitgevoerd, kunnen deze reacties er toe leiden dat de gemeten concentraties afwijken ten opzichte van deze op de tijd van bemonsteren. De graad van wijziging wordt bepaald door het type monster en de bewaringscondities. Bijgevolg is het belangrijk om de nodige en juiste conserveringen uit te voeren en de geschikte recipiënten te gebruiken.

3.1 Conservering en bewaring van watermonsters volgens ISO 5667-3

In Tabel 2 is een overzicht gegeven van de richtlijnen voor conservering en bewaring van watermonsters zoals beschreven in ISO 5667-3:2003.

Element	Materiaal recipiënt ⁽¹⁾	Typische hoeveelh. monster	Conservering	Max. aanbevolen bewaartijd voor analyse na conservering	Opmerkingen
Al	P, G of BG (zuur gespoeld)	100 ml	Aanzuren met HNO3 tot pH 1 à 2	1 maand	
Sb	P of G (zuur gespoeld)	100 ml	Aanzuren met HCl of HNO ₃ tot pH 1 à 2	1 maand	HCl gebruiken bij toepassing van de hydride techniek
As	P of G (zuur gespoeld)	500 ml	Aanzuren met HCl of HNO ₃ tot pH 1 à 2	1 maand	HCl gebruiken bij toepassing van de hydride techniek
Cd	P of BG (zuur gespoeld)	100 ml	Aanzuren met HNO3 tot pH 1 à 2	1 maand	6 maanden ⁽²⁾
Cr	P of G (zuur gespoeld)	100 ml	Aanzuren met HNO ₃ tot pH 1 à 2	1 maand	6 maanden ⁽²⁾
Fe	P of BG (zuur gespoeld)	100 ml	Aanzuren met HNO ₃ tot pH 1 à 2	1 maand	
Cu	P of G (zuur gespoeld)	100 ml	Aanzuren met HNO3 tot pH 1 à 2	1 maand	6 maanden ⁽²⁾
Hg	BG (zuur gespoeld)	500 ml	Aanzuren met HNO ₃ tot pH 1 à 2 en additie van $K_2Cr_2O_7$ (0.05 m/m%)	1 maand	
Pb	P of BG (zuur gespoeld)	100 ml	Aanzuren met HNO ₃ tot pH 1 à 2	1 maand	6 maanden ⁽²⁾
Mn	P of BG (zuur gespoeld)	100 ml	Aanzuren met HNO ₃ tot pH 1 à 2	1 maand	

Tabel 2: Overzicht richtlijnen	voor conservering van watermonsters
--------------------------------	-------------------------------------

Element	Materiaal	Typische	Conservering	Max. aanbevolen	Opmerkingen
	recipiënt ⁽¹⁾	hoeveelh.		bewaartijd voor	
		monster		analyse na	
				conservering	
Ni	P of BG	100 ml	Aanzuren met	1 maand	6 maanden ⁽²⁾
	(zuur gespoeld)		HNO ₃ tot pH 1 à 2		
Se	P of BG	500 ml	Aanzuren met	1 maand	
	(zuur gespoeld)		HNO ₃ tot pH 1 à 2		
Ag	P of G	100 ml	Aanzuren met	1 maand	
	(zuur gespoeld)		HNO ₃ tot pH 1 à 2		
Zn	P of BG	100 ml	Aanzuren met	1 maand	6 maanden ⁽²⁾
	(zuur gespoeld)		HNO ₃ tot pH 1 à 2		

⁽¹⁾P: plastic, G: glas, BG: borosilicaat glas

⁽²⁾gevalideerde verlengde conserveringstijd

Salpeterzuur (HNO_3) is een sterk oxiderend zuur en reageert heftig met brandbare en reducerende stoffen; salpeterzuur wordt toegepast voor de destructies van organische monsters zoals vetten, plant materiaal, afvalwaters en polymeren. Zoutzuur (HCl) is een sterk zuur en reageert heftig met oxidatiemiddelen. Het wordt toegepast voor het oplossen van zouten van zwakke zuren: carbonaten, fosfaten en sommige oxiden.

3.2 Conservering en bewaring van watermonsters voor Hg bepaling

In ISO 5667-3 wordt voor de conservering van Hg gebruik gemaakt van HNO_3 en $K_2Cr_2O_7$ als oxiderend middel.

In verschillende standaarden (oa. EN 13506:2001²⁹ en EPA 1631³) en in de literatuur⁴ wordt als sterk oxiderend middel een aangezuurde oplossing van broommonochloride beschreven. BrCl wordt geprefereerd boven $K_2Cr_2O_7$ omwille van de lagere graad van toxiciteit. De additie van BrCl verhindert het verlies aan Hg dat zich anders zou binden met het organisch materiaal in het water of zou adsorberen aan de wanden van de recipiënten. De geconserveerde monsters hebben een houdbaarheid van 1 maand. Onmiddellijk voor de analyse wordt ascorbinezuur toegevoegd om de overmaat aan broom te verwijderen. De gele kleur van de oplossing, toe te schrijven aan vrij broom, zal verdwijnen. Alternatief kan hydroxylamine hydrochloride worden toegevoegd als neutralisator.

Bij de bewaring van Hg in polyethyleen (PE) recipiënten kan er verlies van Hg optreden door de diffusie van atmosferisch Hg⁰ doorheen de wanden.⁴ Dit effect is voornamelijk waarneembaar bij low-density PE, minder bij high density PE recipiënten. Geconserveerde watermonsters voor Hg analysen kunnen bewaard worden in glazen recipiënten zonder significante verliezen.

4 ONTSLUITINGSMETHODEN VOOR WATERMONSTERS

Volgende definities kunnen gehanteerd worden voor de bepaling van metaalconcentraties in watermonsters:

- Concentratie aan *opgeloste metalen*: metaalconcentraties bepaald in een watermonster na filtratie over 0.45 µm membraanfilter.
- Concentratie aan *totaal opgeloste metalen*: metaalconcentraties bepaald in een watermonster na filtratie over $0.45 \ \mu m$ membraanfilter en na zuurdestructie van het filtraat.
- *Totaalconcentratie* aan metalen: metaalconcentraties bepaald in een ongefiltreerd watermonster na zuurdestructie.

4.1 Ontsluiting van watermonsters voor de bepaling van zware metalen (exclusief Hg)

Voor de bepaling van de totaal metaalconcentraties in watermonsters is afhankelijk van het type monster een ontsluiting vereist voor het kwantitatief vrijzetten van de metalen in de oplossing.

Vereisten beschreven in wetgeving

- *Drinkwater*: In het Besluit van de Vlaamse regering houdende reglementering inzake de kwaliteit en levering van water, bestemd voor menselijke consumptie, wordt enkel de parameter vermeld zonder verdere specificatie.
- Grondwater:
 - In Vlarem II Milieukwaliteitsnormen voor grondwater, bijlage 2.4.1 wordt enkel de parameter vermeld zonder verdere specificatie.
 - In Vlarebo Bijlage 5 wordt beschreven: 'Als zich een neerslag heeft gevormd in een watermonster dat het laboratorium bereikt, moet het watermonster worden gedestrueerd (CMA/2/I/A.6.1 en CMA/2/I/A.6.2 of SM 3030F)'
- *Oppervlaktewater*: In Vlarem II Bijlage 2.3.1. Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater worden de parameters die duiden op stoffen afkomstig van specifieke lozingen beschreven als 'totaal' met uitzondering van Fe en Mn (opgelost).
- *Afvalwater*: In bijlage 5.3.2. van Vlarem II sectorale lozingsvoorwaarden voor bedrijfsafvalwater worden de diverse parameters steeds gedefiniëerd als 'totaal'.

Interpretatie wetgeving en toe te passen methodiek

Bij *drinkwatermonsters* wordt in de wetgeving enkel de parameter vermeld zonder verdere specificatie. Indien geen vermelding van 'totaal' of 'opgelost' wordt gedaan, wordt impliciet verondersteld dat het om 'totaal' concentratie gaat. Voor het kwantitatief vrijzetten van de totaal gehalten aan metalen in de oplossing is in principe een zuurdestructie vereist. Gezien het feit dat drinkwatermonsters geen zwevende substanties bevatten kan gesteld worden dat alle metalen in oplossing zitten. Bij drinkwater kan bijgevolg bij consensus de totaalconcentratie aan metalen rechtstreeks op het aangezuurde monster bepaald worden en dient geen destructie te worden uitgevoerd.

Bij *grondwaters* zijn in Vlarem geen specificaties opgenomen, in Vlarebo wordt een destructie voorgeschreven indien zwevende stoffen visueel waarneembaar zijn.

In het kader van Vlarebo wordt echter voor het uitvoeren van de bemonstering van grondwaters en de bijhorende analysen via uitvoeringsbesluiten verwezen naar het Compendium voor Monsterneming en Analyse (CMA). In CMA is beschreven dat grondwaters te velde gefiltreerd worden over een membraanfilter van 0.45 μ m, vervolgens worden aangezuurd met HNO₃ en het gehalte aan opgeloste metalen wordt bepaald. Een bijkomende destructie wordt enkel uitgevoerd indien na aanzuring nog zwevende stoffen visueel waarneembaar zijn. Deze methodiek dient dus te worden toegepast en kan worden doorgetrokken voor de analyse van alle grondwaters (onafhankelijk van wettelijk kader).

Bij de analyse van *oppervlakte- en afvalwaters* dient het totaalgehalte aan metalen bepaald te worden en moet een destructie worden uitgevoerd. In WAC/III/B/001 en WAC/III/B/002 staan de salpeterzuurdestructie respectievelijk de aqua regia destructiemethode beschreven conform ISO 15587-2:2002⁵, respectievelijk ISO 15587-1: 2002⁶. Beide methoden zijn generisch en kunnen gebruikt worden met verschillende technieken, op voorwaarde dat:

- de samenstelling van de ontsluiting (verhouding monster/zuren) ongewijzigd blijft,
- de ontsluitingstemperatuur gekend is,
- de ontsluitingstijd in overeenstemming is met de temperatuur.

Volgende technieken kunnen ingezet worden:

- ontsluiting in een open systeem (met refluxkoeler) met elektrische verwarming
- ontsluiting in een open microgolfovensysteem (met refluxkoeler)
- ontsluiting in een gesloten microgolfovensysteem
- ontsluiting in een gesloten systeem met autoclaaf

In de meeste erkende laboratoria wordt de destructie van watermonsters uitgevoerd met een gesloten microgolfovensysteem.

Salpeterzuur ontsluitings methode

WAC/III/B/001 beschrijft een methode voor de extractie van spoorelementen uit een waterstaal gebruik makend van salpeterzuur als ontsluitingsmedium. De methode is toepasbaar op alle types water met een maximale hoeveelheid vaste stoffen in suspensie van 20 g/l en een concentratie totale organische koolstof (TOC), uitgedrukt als koolstof, kleiner dan 5 g/l.

De salpeterzuurontsluitingsmethode is geen totaalontsluiting en zal dus niet alle elementen volledig vrijzetten. De salpeterzuur ontsluiting is toepasbaar voor de vrijzetting van: Al*, As, B, Ba*, Be*, Ca, Cd, Co, Cr*, Cu, Fe*, Hg, K, Mg*, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Se, Sr, Tl, V*, Zn. De asterix geeft aan dat er lagere waardes gevonden kunnen worden in vergelijking met de aqua regia ontsluiting. Voor de ontsluiting van Ag heeft onderzoek binnen het VITO laboratorium aangetoond dat een aqua regia destructie tot aanbeveling strekt (zie paragraaf 9.13.1 op pagina 84)

De methode is niet geschikt voor de ontsluiting van Sb en Sn en voor verbindingen zoals SiO_2 , TiO_2 en Al_2O_3 .

Aqua regia ontsluitingsmethode

WAC/III/B/002 beschrijft een methode voor de extractie van spoorelementen uit een waterstaal gebruik makend van *aqua regia* als ontsluitingsmedium. De methode is toepasbaar op alle types van water met een maximale hoeveelheid vaste stoffen in suspensie

van 20 g/l en een concentratie totale organische koolstof (TOC), uitgedrukt als koolstof, kleiner dan 5 g/l.

De aqua regia ontsluitingsmethode is geen totaalontsluiting en zal dus niet alle elementen volledig vrijzetten. De aqua regia ontsluiting is toepasbaar voor de vrijzetting van: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, V, Zn.

De methode is niet geschikt voor de ontsluiting van verbindingen zoals SiO₂, TiO₂ en Al₂O₃.

Aanvullend aan de ontsluitingstechnieken die in de verschillende standaarden staan beschreven, zijn momenteel op de commerciële markt destructieblokken (48 posities) verkrijgbaar conform de EPA regulatie voor de digestie van waterstalen.⁷ In de destructieblok kunnen testbuisjes, gevuld met de nodige zuren en het watermonster, worden geplaatst en gedestrueerd bij 95°C gedurende 2 uur.

4.2 Ontsluiting van watermonsters voor de bepaling van Hg

Voor de ontsluiting van watermonsters voor de bepaling van Hg zijn in de Internationale en Europese standaarden diverse methoden beschreven. In de standaarden EN12338³⁰, ISO 16590³¹, ISO 5666³³ en EN1483³² staan de volgende destructiemethoden beschreven:

- nat chemische destructiemethode met permanganaat peroxodisulfaat (95°C, 2 uur)
- ultrasoon destructie met permanganaat peroxodisulfaat (50°C, 30min)
- autoclaaf destructie met salpeterzuur (120°C, 30 min)
- microgolf destructie met salpeterzuur en waterstofchloride 1:3

In de Europese standaard EN13506²⁹ wordt een destructiemethode met broom beschreven voor de bepaling van Hg in drink-, oppervlakte-, grond- en regenwater. Aan het geconserveerde monster wordt HCl en KBr/KBrO₃ oplossing toegevoegd en een reactietijd van minimaal 30 minuten bij kamertemperatuur wordt gehanteerd. Indien de gele kleur, toe te schrijven aan vrij broom, niet blijft, dient additioneel KBr/KBrO₃ oplossing te worden toegevoegd. Voorafgaandelijk aan de analyse wordt ascorbinezuur (of hydroxylamine hydrochloride) toegevoegd om de overmaat aan broom te neutraliseren.

De EPA methode 1631³ beschrijft eveneens de destructie met een BrCl oplossing (mengsel van HCl, KBr en KBrO₃), maar gedurende 12 uur bij kamertemperatuur of 6 uur bij 50°C (oven) in een gesloten recipiënt. De methode is geschikt voor de bepaling van Hg in waterige monsters, gaande van zeewater tot afvalwater.

4.2.1 Conservering en destructie met BrCl voor Hg metingen

Voor de bepaling van de totaalconcentraties aan zware metalen (exclusief Hg) dient afhankelijk van het matrixtype een ontsluiting te worden uitgevoerd. Voor de bepaling van Hg is het echter aanbevolen om altijd een destructie uit te voeren om de eventueel aanwezige organokwikverbindingen om te zetten naar elementair Hg. De verschillende methoden die hierboven beschreven staan, kunnen worden toegepast.

Vermits watermonsters voor Hg bepaling afzonderlijk dienen geconserveerd te worden (met een oxidans), moet een afzonderlijke destructie worden uitgevoerd. Indien geopteerd wordt om de conservering van Hg monsters uit te voeren met BrCl, kan bij voorkeur aansluitend de destructiemethode met BrCl worden toegepast. Een aantal testen hieromtrent werden uitgevoerd.

Conservering van watermonsters voor Hg bepaling

Voor de bepaling van Hg is het echter aanbevolen om altijd een destructie uit te voeren om de eventueel aanwezige organokwikverbindingen om te zetten naar elementair Hg. Tijdens de volgende experimenten werd nagegaan of een conservering met BrCl of $K_2Cr_2O_7$ in staat is om organokwik zonder bijkomende destructie af te breken tot elementaire Hg.

Voor elk type conservering werden 3 oplossingen aangemaakt:

- Oplossing met lage Hg concentratie: $0.25 \ \mu g/l$
- Oplossing met hoge Hg concentratie: $2 \mu g/l$
- Oplossing van methylkwik van 1 μ g/l

Alle oplossingen werden geanalyseerd met koude damp atomaire fluorescentie spectrometrie (AFS), enerzijds met een PSA toestel en anderzijds met een Leeman toestel. De oplossingen werden onmiddellijk geanalyseerd en na 24 uur. De geconserveerde monsters werden niet gedestrueerd.

Volgende conserveringsmethoden werden toegepast:

- Conservering met HNO₃ en K₂Cr₂O₇: aan 100 ml monster wordt 100 μl K₂Cr₂O₇ (5%) en 2 ml HNO₃ (geconc) toegevoegd.
- 2. Conservering met BrCl: aan 100 ml monster wordt 0.5 ml BrCl oplossing toegevoegd.

BrCl oplossing: Los 2.7 g KBr op in 250 ml geconcentreerd zoutzuur. Roer de oplossing gedurende 1 uur. Voeg al roerend en langzaam 3.8 g KBrO₃ toe. Wanneer alle KBrO₃ is toegevoegd, zal de oplossing verkleuren naar geel/oranje. De oplossing nog 1 uur roeren alvoren af te sluiten.

- 3. Conservering met HNO₃: aan 100 ml monster wordt 2 ml HNO₃ (geconc.) toegevoegd.
- 4. Conservering met HCl en $K_2Cr_2O_7$: aan 100 ml monster wordt 100 μ l $K_2Cr_2O_7$ (5%) en 2 ml HCl (geconc) toegevoegd.

De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 3.

Bij conservering van de Hg oplossingen (lage en hoge concentratie) met HNO₃ en $K_2Cr_2O_7$ worden goede rendementen bekomen en blijven de oplossingen stabiel gedurende minimaal 24 uur. De resultaten van de conservering van de methylkwik oplossing met HNO₃ en $K_2Cr_2O_7$ tonen aan dat de methylkwik verbinding niet wordt afgebroken tot elementaire kwik. Rendementen tussen 4 en 7% worden bekomen.

Daarentegen worden bij gebruik van BrCl als conserveringsmiddel goede rendementen bekomen, zowel voor de Hg oplossingen (lage en hoge concentratie) als voor de methylkwik oplossing. BrCl is dus in staat om zonder bijkomende destructie de organische verbinding af te breken.

Bij conservering van de Hg oplossingen (lage en hoge concentratie) met HNO₃ worden goede rendementen bekomen bij 0 uur maar blijven de oplossingen niet stabiel. Na 24 uur is er een rendementsdaling tot 85-89%. Ook de rendementen van de methylkwik oplossing bedragen slechts 10%. Conservering met uitsluitend HNO₃ is bijgevolg niet toepasbaar.

Bij conservering van de Hg oplossingen (lage en hoge concentratie) met HCl en $K_2Cr_2O_7$ worden goede rendementen bekomen en blijven de oplossingen stabiel gedurende minimaal 24 uur. De resultaten van de conservering van de methylkwik oplossing met HCl en $K_2Cr_2O_7$ tonen aan dat de methylkwik verbinding niet wordt afgebroken tot elementaire kwik. Rendementen van 7% worden bekomen. Na 24 uur wordt wel een lichte verhoging waargenomen.

			conservering met:		HNO3 + Cr2O7		
			0 h	rend (%)	24 h	rend (%)	
		WW (µg/l Hg)	(µg/l Hg)		(µg/l Hg)		
Lage conc	PSA	0,25	0,236	94%	0,228	91%	
	Leeman	0,25	0,293	117%	0,232	93%	
Hoge conc	PSA	2	2,06	103%	1,923	96%	
	Leeman	2	2,26	113%	1,82	91%	
MeHg	PSA	1	0,036	4%	0,052	5%	
	Leeman	1	0,067	7%	0,057	6%	
			conserverin	g met:	BrCl		
			0 h	rend (%)	24 h	rend (%)	
		WW (µg/I Hg)	(µg/l Hg)		(µg/l Hg)		
Lage conc	PSA	0,25	0,276	110%	0,263	105%	
	Leeman	0,25	0,269	108%	0,274	110%	
Hoge conc	PSA	2	2,253	113%	2,032	102%	
	Leeman	2	2,19	110%	2,15	108%	
MeHg	PSA	1	0,918	92%	1,016	102%	
	Leeman	1	1,04	104%	1,05	105%	
			conserverin	conservering met:		HNO3	
			0 h	rend (%)	24 h	rend (%)	
		WW (µg/I Hg)	(µg/l Hg)		(µg/l Hg)		
Lage conc	PSA	0,25	0.23	94%			
	Leeman	0,25	0.23	90 %			
Hoge conc	PSA	2	1,821	91%	1,704	85%	
	Leeman	2	2,13	107%	1,77	89%	
MeHg	PSA	1	0,096	10%	0,099	10%	
	Leeman	1	0,136	14%	0,106	11%	
			conserverin	g met:	HCI + Cr2O	7	
			0 h	rend (%)	24 h	rend (%)	
		WW (µg/I Hg)	(µg/l Hg)		(µg/l Hg)		
Lage conc	PSA	0,25	0,276	110%	0,265	106%	
	Leeman	0,25	0,252	101%	0,256	102%	
Hoge conc	PSA	2	2,008	100%	2,064	103%	
	Leeman	2	2,04	102%	1,99	100%	
MeHg	PSA	1	0,069	7%	0,265	27%	
	Leeman	1	0,073	7%	0,179	18%	

Tabel 3: Rendementen Hg metingen met diverse conserveringen in drinkwater

Besluit conservering: Conservering van watermonsters met BrCl laten toe om zonder bijkomende destructie Hg te meten inclusief methylkwik. Conservering van watermonsters met HNO_3 en $K_2Cr_2O_7$ resulteren in een stabiele conservering, maar bijkomende destructie is noodzakelijk om methylkwik te bepalen.

Conservering en destructie van watermonsters voor Hg bepaling

Voor de analyse van oppervlakte- en afvalwaters is een destructie van de watermonsters steeds noodzakelijk. In volgende testen werden diverse destructies geëvalueerd na conservering met BrCl en na conservering met HNO_3 en $K_2Cr_2O_7$. De conserveringen

werden uitgevoerd zoals hierboven beschreven. Aan een afvalwater (effluent) werd een hoeveelheid Hg (lage en hoge concentratie) en methylkwik gedopeerd.

Volgende destructiemethoden werden getest:

- 1. Destructie met BrCl: Aan 20 ml monster werd 2.5 ml BrCl oplossing toegevoegd. De oplossing werd met de microgolf ontsloten. De inhoud van de bom wordt kwantitatief overgebracht in een maatkolf en aangelengd tot 50 ml.
- Destructie met HNO₃: Aan 20 ml monster werd 200 µl K₂Cr₂O₇ 5% oplossing en 4 ml HNO₃ toegevoegd. De oplossing werd met de microgolf ontsloten. De inhoud van de bom wordt kwantitatief overgebracht in een maatkolf en aangelengd tot 50 ml.
- 3. Destructie met HNO₃:HCl: Aan 20 ml monster werd 200 μ l K₂Cr₂O₇ 5% oplossing, 1 ml HNO₃ en 3 ml HCl toegevoegd. De oplossing werd met de microgolf ontsloten. De inhoud van de bom wordt kwantitatief overgebracht in een maatkolf en aangelengd tot 50 ml.

De resultaten zijn weergegeven in Tabel 4. Bij deze resultaten worden toch duidelijk een aantal verschillen waargenomen.

Afvalwaters geconserveerd met HNO_3 en $K_2Cr_2O_7$ en niet gedestrueerd kunnen resulteren in verlaagde rendementen omdat Hg zich vastzet aan de deeltjes en niet in oplossing komen. Bij een conservering met BrCl worden hogere rendementen bekomen omdat BrCl in staat is om de Hg in oplossing te brengen.

Afvalwaters geconserveerd met HNO_3 en $K_2Cr_2O_7$ en gedestrueerd met HNO_3 resulteren in goede rendementen voor de Hg oplossingen (laag en hoog), maar onvolledige rendementen worden bekomen voor methylkwik oplossingen. Bij een conservering met BrCl worden wel aanvaardbare rendementen bekomen voor de 3 verschillende oplossingen.

Afvalwaters geconserveerd met HNO_3 en $K_2Cr_2O_7$ en gedestrueerd met BrCl resulteren wel in goede rendementen voor de methylkwik oplossingen. Voor het kwantitatief bepalen van methylkwik is BrCl noodzakelijk.

Afvalwaters gedestrueerd met aqua regia resulteren in goede rendementen zowel voor de Hg oplossingen (laag en hoog), als voor de methylkwik oplossingen, onafhankelijk van de conserveringsmethode.

			conservering met:	BrCl	conservering met:	HNO3 + Cr2O7
			ontsloten met:	geen	ontsloten met:	geen
		WW (µg/l Hg)	µg/I Hg	rend (%)	µg/I Hg	rend (%)
Lage conc	PSA	0,25	0,20	80%	0,12	47%
	Leeman	0,25	0,24	97%	0,15	61%
Hoge conc	PSA	10,00	9,60	96%	7,85	79%
	Leeman	10,00	11,20	112%	9,76	98%
MeHg	PSA	1,00	0,81	81%	0,05	5%
	Leeman	1,00	0,99	99%	0,09	9%

Tabel 4: Hg resultaten in afvalwater if.v. verschillende conserveringen en destructiemethoden

			conservering met:		BrCl		conservering met:		HNO3 + Cr2O7	
			ontsloten met	t:	HNO3		ontsloten m	iet:	HNO3	
			0 h	rend (%)	24 h	rend (%)	0 h	rend (%)	24 h	rend (%)
		WW (µg/l Hg)	(µg/l Hg)		(µg/l Hg)		(µg/l Hg)		(µg/l Hg)	
Lage conc/A	Leeman	0,25	0,27	108%			0,28	110%	0,25	98%
Lage conc/B	Leeman	0,25	0,26	103%			0,28	112%	0,26	103%
Hoge conc/A	Leeman	10,00	11,77	118%	10,34	103%	11,52	115%	10,17	102%
Hoge conc/B	Leeman	10,00	11,44	114%	10,07	101%	11,52	115%	10,12	101%
MeHg/A	Leeman	1,00	1,03	103%			0,31	31%		
MeHg/B	Leeman	1,00	0,98	98%			0,32	32%		

			conservering	met:	BrCl		conserverin	g met:	HNO3 + Cr	207
			ontsloten me	t:	BrCl		ontsloten m	et:	BrCl	
			0 h	rend (%)	24 h	rend (%)	0 h	rend (%)	24 h	rend (%)
		WW (µg/l Hg)	(µg/l Hg)		(µg/l Hg)		(µg/l Hg)		(µg/l Hg)	
Lage conc/A	PSA	0,25	0,24	97%			0,21	84%	0,22	89%
	Leeman	0,25	0,29	115%			0,24	95%	0,23	90%
Lage conc/B	PSA	0,25	0,23	93%			0,20	81%	0,22	87%
	Leeman	0,25	0,26	105%			0,21	82%	0,23	93%
Hoge conc/A	PSA	10,00	11,55	116%	11,92	119%	11,30	113%	11,22	112%
	Leeman	10,00	11,89	119%	12,59	126%	11,71	117%	12,24	122%
Hoge conc/B	PSA	10,00	11,00	110%	10,91	109%	10,87	109%	10,71	107%
	Leeman	10,00	11,34	113%	12,27	123%	11,36	114%	12,19	122%
MeHg/A	PSA	1,00	1,04	104%			0,96	96%		
	Leeman	1,00	1,10	110%			1,01	101%		
MeHg/B	PSA	1,00	0,97	97%			0,93	93%		
	Leeman	1,00	0,99	99%			0,98	98%		

			conservering	met:	BrCl		conserverin	ig met:	HNO3 + Cr	207
			ontsloten me	t:	aqua regia		ontsloten m	iet:	aqua regia	
			0 h	rend (%)	24 h	rend (%)	0 h	rend (%)	24 h	rend (%)
		WW (µg/l Hg)	(µg/l Hg)		(µg/l Hg)		(µg/l Hg)		(µg/l Hg)	
Lage conc/A	PSA	0,25	0,21	82%			0,20	78%	0,22	86%
	Leeman	0,25	0,25	98%			0,24	95%	0,24	95%
Lage conc/B	PSA	0,25	0,19	76%			0,20	80%	0,23	90%
	Leeman	0,25	0,24	95%			0,25	98%	0,25	101%
Hoge conc/A	PSA	10,00	9,64	96%	9,73	97%	9,41	94%	9,34	93%
	Leeman	10,00	9,74	97%	9,88	99%	9,49	95%	9,55	96%
Hoge conc/B	PSA	10,00	9,07	91%	9,12	91%	8,71	87%	9,23	92%
	Leeman	10,00	9,19	92%	9,35	94%	9,61	96%	9,68	97%
MeHg/A	PSA	1,00	0,87	87%			0,82	82%		
	Leeman	1,00	0,98	98%			0,91	91%		
MeHg/B	PSA	1,00	0,83	83%			0,76	76%		
	Leeman	1,00	0,92	92%			0,90	90%		

5 ANALYSETECHNIEKEN EN MONSTERINTRODUCTIE-SYSTEMEN

5.1 Analysetechnieken

Op de commerciële markt zijn verschillende types aan analysetechnieken ter beschikking voor de analyse van zware metalen. De meest toegepaste systemen in de milieulaboratoria zijn de atomaire absorptie spectrometrie (AAS) en de inductief gekoppeld plasma-atomaire emissie spectrometrie (ICP-AES). Voor de analyse van waterige oplossingen met lage gehalten aan contaminanten wordt meermaals als techniek inductief gekoppeld plasma-massa spectrometrie (ICP-MS) toegepast. Electrochemische analysetechnieken zoals stripping voltametrie kunnen aangewend worden om sommige elementen gevoelig te meten, maar door instrumentele- en praktijkproblemen worden ze niet op grote schaal toegepast. Het gebruik blijft beperkt tot specifieke toepassingen.

5.1.1 Stripping voltametrie (polarografie)

De meest gebruikte polarografische techniek is de differentiële puls anodische stripping voltametrie (DPASV).⁸ Bij DPASV wordt in een eerste stap een preconcentratie uitgevoerd, waarbij de metaalionen elektrolytisch uit de oplossing worden neergeslagen in een inert en constant elektrodeoppervlak en dit bij een constante potentiaal van deze werkende elektrode. De opgelegde potentiaal is negatiever dan de oxidatiepotentialen van de te bepalen elementen. Veelal wordt een hangende kwikdruppel (HMDE) gebruikt die voor elke nieuwe meting wordt vervangen.

De metaalionen zullen aan de anode (HMDE) gereduceerd worden en in hun metallische vorm worden omgezet. Ze vormen daarbij een verdunde amalgaamoplossing in de kwikdruppel aan de elektrode.

$$Me^{n+} + n e^{-} \rightarrow M^{0} (Hg)$$

In een tweede stap wordt de eigenlijke analytische bepaling uitgevoerd. Men gaat aan de werkende elektrode een langzaam stijgende potentiaal opleggen in de positieve richting (= anodische stripping of oxidatie).

$$M^{0}(Hg) \rightarrow Me^{n+} + n e^{-}$$

Gedurende opeenvolgende intervallen ($t_{step} = 0.3 \text{ sec}$) gaat men pulsen aanleggen van een bepaalde lengte ($t_{pulse} = 40 \text{ msec}$) en een bepaalde grootte ($U_{ampl} = 50 \text{ mV}$) waarbij telkens een spanningsstap (U_{step}) wordt verkregen tijdens de stripping of de sweep.

Men meet de stroom gedurende een korte tijd (t_{meas}) telkens voor het begin van de puls en net voor het einde van de puls. Uit het verschil van deze twee stroommetingen krijgen we uiteindelijk een resulterend signaal : $I = I_2 - I_1$. Deze stroommetingen gebeuren bij opeenvolgende potentialen die slechts enkele millivolt van elkaar verschillen. Als resultaat tijdens de sweep zien we een piek verschijnen bij een bepaalde potentiaal met een bepaalde hoogte en oppervlak.

De gemeten oxidatiestromen zijn bij constante aanrijkingsomstandigheden (duur en snelheid) recht evenredig met de metaalconcentratie in de oplossing.

Door gebruik van de standaardadditiemethode is het mogelijk de metaalconcentratie van een metaal te berekenen.

Omdat de preconcentratiestap de vorming van een onoplosbaar product vereist dat reproduceerbaar van het electrode oppervlak wordt vrijgezet bij de bepalingsstap, is het gebruik van deze techniek beperkt tot een aantal elementen zoals de transitiemetalen. De techniek wordt bijgevolg meestal ingezet bij specifieke toepassingen waarbij een beperkt aantal elementen dienen bepaald te worden.

Voor de bepaling van bv. Ni en Co kan de kathodische adsorptie stripping voltametrie worden toegepast (AdSV). De te bepalen metaalionen worden eerst als complex door adsorptie aan de hangende kwikdruppel (HMDE) aangerijkt. Aansluitend worden de geadsorbeerde, complex gebonden metaalionen gereduceerd. De gemeten reductiestromen zijn bij constante aanrijkingsomstandigheden recht evenredig met de metaalconcentratie in de oplossing. Deze methodiek is beschreven in DIN 38406 deel 16.⁹

5.1.2 Atomaire spectrometrische technieken

Bij de atomaire spectrometrische technieken onderscheiden we atomaire absorptie spectrometrie (AAS), inductief gekoppeld plasma atomaire emissie spectrometrie (ICP-AES), inductief gekoppeld plasma massa spectrometrie (ICP-MS) en atomaire fluorescentie spectrometrie (AFS).

5.1.2.1 Beschrijving technieken

Bij AAS worden atomen die zich in de grondtoestand bevinden bestraald met monochromatisch licht dat ze kunnen absorberen. Men vergelijkt de intensiteit van het licht voor en na doorgang door het absorberend midden en legt daarna een kwantitatief verband tussen de gemeten absorptie en het aantal absorberende atomen of de atomaire concentratie van het element in het geatomiseerde monster. Het verhitten van de monsteroplossing dient enkel om het monster in atomaire vorm te krijgen door het breken van de chemische bindingen. Het atomiseren van het monster gebeurt ofwel in de vlam (Vlam-AAS) of electrothermisch (ET) in een grafietoven (ET-AAS of grafietoven-AAS). Voor de bepaling van Hg kan de koude damp-AAS methode worden toegepast. Hierbij worden alle Hg verbindingen in de oplossing gereduceerd tot elementaire Hg. De elementaire Hg wordt m.b.v een inert dragergas uit de oplossing gepurgeerd en naar de meetcel getransporteerd.



Figuur 1: Schematische voorstelling vlam-AAS¹⁰



Figuur 2: Schematische voorstelling grafietoven-AAS¹⁰

Bij ICP-AES wordt de te analyseren oplossing verstoven en als aërosol met behulp van het draaggas argon naar een inductief gekoppeld plasma geleid. De metalen worden in dit plasma (bij een temperatuur van 6000-8000 K) door de toegevoerde thermische energie, in geëxciteerde toestand gebracht. Bij het terugvallen tot de grondtoestand wordt de excitatie energie terug vrijgesteld in de vorm van lichtfotonen. De golflengte van elke uitgezonden lijn in het emissiespectrum is karakteristiek voor elk aanwezig element. De uitgezonden straling kan zowel in axiale als radiale kijkrichting ontleed worden. Bij de axiale kijkrichting worden lagere detectielimieten (grootte-orde van 10) bekomen dan met de radiale kijkrichting. Een kwantitatieve analyse is mogelijk door kalibratie met ijkoplossingen waarbij een groot concentratiegebied (lineair dynamisch meetbereik : 4 tot 6 grootte-orden) een lineair verband bestaat tussen de intensiteit van de emissielijn en de metaalconcentratie.



Figuur 3: Schematische voorstelling ICP-AES¹⁰



Figuur 4: Configuratie ICP-AES - links: radiale kijkrichting, rechts: axiale kijkrichting¹⁰

Bij ICP-MS wordt eveneens de te analyseren oplossing verstoven en als aërosol met behulp van het draaggas argon naar een inductief gekoppeld plasma geleid. Het aërosol wordt in dit plasma (bij een temperatuur van 6000-8000 °K) door de toegevoerde thermische energie achtereenvolgens gedesolvateerd, geatomiseerd, geëxciteerd en geïoniseerd. Aangezien het ICP bij atmosferische druk werkt en in de massaspectrometer een vacuüm heerst lager dan 10⁻⁵ mbar is een interface tussen beide componenten noodzakelijk. De bundel die deze interface verlaat bestaat uit ionen, elektronen en neutrale deeltjes. Een elektronisch lenzensysteem zorgt vervolgens voor een zo efficiënt mogelijk transport van de positieve ionen naar de kwadrupoolmassaspectrometer. Een kwadrupoolmassaspectrometer gedraagt zich op elk moment als een soort filter, die enkel ionen met een verhouding van massa tot lading gelegen in een relatief nauw venster doorlaat. De doorgelaten ionen worden gedetecteerd met behulp van een "channel electron multiplier". Een kwantitatieve analyse is mogelijk door kalibratie met kalibratie-oplossingen waarbij binnen een groot concentratiegebied een lineair verband bestaat tussen de doorgelaten ionen en de metaalconcentratie.



Figuur 5: Schematische voorstelling ICP-MS¹⁰

De beschikbare commerciële AFS instrumenten zijn meestal voor de bepaling van Hg. De in de waterige oplossing aanwezige Hg^{2+} ionen worden door toevoegen van een reductans, gereduceerd tot vluchtig metallisch Hg. Na doorborrelen van de oplossing met argon, wordt de kwikdamp met UV-licht (golflengte van 253,7 nm) bestraald. Bij terugval van de geëxciteerde kwikatomen naar de grondtoestand wordt fluorescentie straling uitgezonden waarvan de intensiteit recht evenredig is met de kwikconcentratie. Omwille van de lage achtergrond worden zeer lage detectielimieten bekomen voor de bepaling van Hg.

5.1.2.2 Performantie van de verschillende technieken¹¹

Doorlooptijd. In tegenstelling tot ICP-AES kan met AAS vrijwel altijd maar één element per meting worden bepaald. Dit betekent echter niet automatisch dat, indien meer elementen per monster moeten worden bepaald, ICP-AES sneller is dan AAS.

De technieken maken in deze gevallen gebruik van een andere aanpak. Bij ICP-AES worden in elk monster de gewenste elementen meestal simultaan gemeten. Bij AAS wordt een element in alle monsters gemeten, waarna op dezelfde wijze het tweede en de volgende elementen worden gemeten.

Bij bepalingen van minder dan 4 elementen per monster is vlam-AAS sneller. Bij bepalingen van meer elementen per monster zal ICP-AES vrijwel altijd sneller zijn dan vlam-AAS. Bij grafietoven-AAS bedraagt de meettijd per element per monster ongeveer 2 minuten.

Detectielimieten. De detectiegrenzen van alkali-elementen (Na en K) zijn bij vlam-AAS gunstiger dan bij ICP-AES. De detectiegrenzen van de refractaire elementen (elementen die stabiele moleculen. vormen zoals oxides en carbides bijvoorbeeld tantaal, wolfraam –en zircoon) zijn het laagst bij ICP-AES. Vlam-AAS neemt een middenpositie in, terwijl grafietoven-AAS slecht presteert bij deze elementen. Voor de bepaling van de overgangselementen (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni) is grafietoven-AAS superieur, gevolgd door ICP-AES. De lanthaniden kunnen het best met ICP-AES bepaald worden, terwijl voor fosfor en zwavel spectrofotometrische methoden of ICP-AES het meest geschikt zijn. Voor Sb, As en Se worden hydride-AAS en grafietoven-AAS het meest gebruikt.

Massaspectrometrie met een inductief gekoppeld plasma (ICP-MS) heeft detectiegrenzen die een factor 10 tot 100 lager liggen dan die van ICP-AES, en ongeveer vergelijkbaar zijn met die van grafietoven-AAS. Een uitzondering vormen een aantal lichte elementen, zoals calcium, fosfor, kalium, silicium en ijzer, die worden overlapt door massapieken afkomstig van mono- en polyatomaire ionen van argon, stikstof, waterstof en zuurstof.



Figuur 6: Typische detectielimietgebieden voor de verschillende technieken¹⁰

Herhaalbaarheid. De herhaalbaarheid van vlam-AAS en ICP-AES voor concentraties groter dan 100 maal de detectiegrens is 0.5 % tot 2 %, voor grafietoven-AAS is dit 2 % tot 5 %. De herhaalbaarheid van ICP-MS komt overeen met die van ICP-AES.

Stabiliteit. De lange-termijnstabiliteit van zowel ICP-AES als vlam-AAS bedraagt 1 % tot 5 % over een periode van 8 uur. Grafietoven-AAS kan een verloop van 5 % tot 20 % vertonen door verwering van de oven. De lange-termijnstabiliteit van ICP-MS komt overeen met die van ICP-AES.

Lineariteit. Vlam-AAS en grafietoven-AAS hebben een lineair gebied van 2 tot 3 respectievelijk 2 decaden. Het lineair gebied van ICP-AES bedraagt 4 tot 5 decaden, zodat bij analyse van een oplossing waarin de elementen met sterk verschillende concentraties aanwezig zijn, minder naar een andere golflengte behoeft te worden uitgeweken dan wel een verdunning moet worden gemaakt. Het lineair gebied van ICP-MS komt overeen met dat van ICP-AES.

Interferenties. Grafietoven-AAS is veel gevoeliger voor matrixeffecten dan vlam-AAS en ICP-AES. Bij AAS vinden matrixeffecten hun oorzaak voornamelijk in de oven of vlam, terwijl bij ICP-AES de verstuiving de belangrijkste bron is. De invloed van spectrale storingen op ICP-AES-metingen kan aanzienlijk zijn, terwijl grafietoven-AAS last heeft van moleculaire achtergrondstoring en interferentie door niet verdampte deeltjes in de lichtweg. Vlam-AAS daarentegen heeft nauwelijks problemen met spectrale interferentie.

Spectrale storingen in ICP-MS komen minder vaak voor dan bij ICP-AES en worden veroorzaakt door overlap van massapieken van matrixionen, andere elementen en verbindingen van deze met met name zuurstof en chloor.

Matrixeffecten in ICP-MS zijn groter dan in ICP-AES, alhoewel de verstuiver en het plasma in beide systemen een soortgelijke uitvoering hebben. De oorzaak van de grotere gevoeligheid voor matrixeffecten bij ICP-MS ligt dan ook waarschijnlijk in het deel van het toestel dat de koppeling verzorgt tussen het plasma en de massaspectrometer (samplinginterface). Voor ICP-MS zal met meer verdunde monsters moeten worden gewerkt dan voor ICP-AES.

Monsterhoeveelheid. Als er slechts weinig monster beschikbaar is, is grafietoven-AAS aantrekkelijk omdat deze techniek per meting slechts enkele tientallen microliter monster verbruikt. ICP-AES en vlam-AAS metingen verbruiken enkele ml per analyse.

Kostprijs. In het algemeen is ICP-AES zowel qua aanschaf als qua gebruik aanzienlijk duurder dan vlam-AAS (excl. lampen), terwijl oven-AAS een middenpositie inneemt. Wel is het zo dat de technieken qua aanschafprijs steeds meer naar elkaar toegroeien en dat bij een groot monsteraanbod en analyse van meer dan één element de kosten per bepaling met ICP-AES niet hoger behoeven te zijn dan met AAS. De kosten per bepaling met grafietoven-AAS zijn vrijwel altijd hoger dan die met ICP-AES.

De aanschafprijs van een ICP-MS ligt nog wat boven die van de duurste ICP-AES in simultane uitvoering. Het prijsverschil is echter betrekkelijk gering, en aangezien de bedrijfskosten ongeveer gelijk zijn, hangt het van het monsteraanbod af of de prijs per analyse bij gebruik van een ICP-MS boven die van een ICP-AES zal liggen.

In Tabel 5 worden de belangrijkste eigenschappen van ICP-AES, vlam-AAS, grafietoven-AAS en ICP-MS met elkaar vergeleken.

Eigenschap	ICP-AES	Vlam-AAS	Grafietoven-AAS	ICP-MS
Detectiegrens	+	+/-	++	++
Analysesnelheid	++	+	-	++
Herhaalbaarheid	+/-	+	-	+/-
Lang-termijnstab.	+/-	+	-	+/-
Lineair gebied	++	+/-	-	++
Matrixeffecten	+	+	-	+/-
Spectrale storingen	-	+	-	+/-
Aanschafprijs	-	+	+/-	
Benodigde vakkennis	-	+	-	-
(+ : gunstig, - : ongunstig				

Tabel 5: Vergelijking eigenschappen analysetechnieken

5.1.2.3 Instrumentele aanpassingen ICP-MS

Voor de analyse van waterige monster met zeer lage gehalten aan metalen wordt de ICP-MS techniek veelal toegepast. De bepaling van sommige elementen met de traditionele kwadrupool massa spectrometer wordt gestoord door polyatomische spectrale interferenties gevormd door argon, het solvent of monster specifieke ionen. Deze interferenties kunnen deels gereduceerd worden door het gebruik van mathematische correcties.

De nieuwe ICP-MS systemen zijn echter uitgerust met een collision/dynamische reactiecel. Bij deze systemen worden de ionen onder vacuum geëxtraheerd in een collision/dynamische reactiecel die geplaatst wordt voor de quadrupool massaspectrometer. De cel is uitgerust met een multipool (quadrupool, hexapool of octapool) die meestal werkt onder radio-frekwentie (rf)-mode en dient om de ionen te focusseren. Deze ionen gaan vervolgens botsen en reageren met de moleculen van een reactiegas (waterstof, helium,...). Door de ion-molecule botsingen en reacties worden de storende polyatomische en moleculaire interferenties omgezet naar niet-storende species of andere ionen. Niettegenstaande de reductie van deze interferenties treden er complexe secundaire reacties op die andere ongewenste interfererende species vormen en die op hun beurt dienen onderscheiden te worden.



Figuur 7: Schematische voorstelling van een dynamische reactiecel (DRC) ICP-MS¹⁰

Nadeel van deze techniek is dat het multi-element karakter verloren gaat omdat afhankelijk van element een ander gas kan gebruikt worden, bovendien resulteert het wisselen van gassen in een langere analysetijd.

5.2 Monsterintroductiesystemen ICP-AES/ICP-MS

Voor verschillende atomaire spectrometrische technieken dient van de analyseoplossing een aerosol gevormd te worden voorafgaandelijk aan de atomisatie van de analyten, excitatie en/of ionisatie van de atomen en moleculen, en voorafgaandelijk aan de uiteindelijke analyse. Voor het bekomen van precieze en accurate analysen is een stabiele monsterintroductie noodzakelijk. Verschillende monsterintroductiesystemen worden hieronder beschreven.¹²

5.2.1 Verstuiverkamer (spray chamber)

De verstuiverkamer is een deel van het monsterintroductiesysteem en is verbonden met de verstuiver. In de verstuiverkamer worden de grotere aerosoldruppels verwijderd omdat deze het plasma destabiliseren. De geometrie van de verstuiverkamer en het gasdebiet bepalen de efficiëntie van het monsterintroductiesysteem. De meest voorkomende verstuiverkamers zijn de Scott verstuiverkamer en de cycloon verstuiverkamer.

5.2.1.1 Scott verstuiverkamer

De Scott verstuiverkamer bestaat uit 2 concentrische buizen. Het uiteinde van de buitenste buis heeft een concave kromming. Langs de onderzijde is een afvoerbuis voorzien waarlangs de grotere aerosoldruppels met een constante snelheid worden afgevoerd om alzo een hogere stabiliteit te bekomen. De verstuiver bevindt zich aan het andere uiteinde van de buis. Het aerosol geproduceerd in de verstuiver wordt gestuurd doorheen de centrale buis en door het draaggas verplaatst naar het concave uiteinde. Hier worden de grotere vloeistofdeeltjes afgevoerd en de fijne aerosoldeeltjes worden naar de injector van de plasmatoorts geleid. De verstuiverkamer bestaat uit glas, quartz, teflon of andere polymeren zoals Ryton[®].



Figuur 8: Scott verstuiverkamer (Bron: Perkin Elmer)

5.2.1.2 Cycloon verstuiverkamer

De cycloonkamer gebruikt de centrifugale kracht van een cycloon om de aerosoldeeltjes te scheiden. Het gebruik van een cycloon verstuiverkamer verhoogt de gevoeligheid van het ICP meetsyteem met 50% t.o.v. een Scott verstuiverkamer. Men onderscheidt enerzijds cycloon verstuiverkamers met een centrale buis waarlangs de aerosoldeeltjes naar de toorts gaan, en anderzijds zonder centrale buis waarbij de verstuiver onder een welbepaalde hoek in de cycloon verstuiverkamer wordt geplaatst. Daarbij onderscheidt men steeds de hoge volume (50 ml) en de lage volume (20 ml) verstuiverkamers. De verstuiverkamers bestaan uit borosilicaatglas of uit HF-resistente polymeren.



Figuur 9: Cycloon verstuiverkamers (50 ml) met en zonder centrale buis (Bron: Glass expansion)

Opmerking: Voor toepassingen met vluchtige organische solventen zijn er verstuiverkamers ter beschikking met een koelmantel. Deze worden niet meegenomen in de studie.

Omwille van de hogere gevoeligheid van de cycloon verstuiverkamers t.o.v. de Scott verstuiverkamer zullen alle validatietesten uitgevoerd worden met cycloon verstuiverkamers.¹³

5.2.2 Verstuiver (nebulizer)

Bij de verstuivers onderscheidt men de pneumatische en de ultrasoon verstuivers. Bij de pneumatische verstuivers zorgt de mechanische kracht van het draaggas (normaal Ar bij een druk van 20-30 psi) voor de aerosolvorming. In de ultrasoon vernevelaar worden aerosolen gevormd door het vloeistofmonster te pompen op een piezoelektrische tranducer welke trilt bij een ultrasone frekwentie.

5.2.2.1 Pneumatische verstuivers

Verschillende types van pneumatische verstuivers zijn beschikbaar. De meest voorkomende verstuivers in de commercieel beschikbare ICP emissiesystemen zijn:

- Cross-flow verstuivers (enkel in combinatie met Scott verstuiverkamer)
- Concentrische verstuivers
- Babington verstuivers (V-groove of ConeSpray verstuivers)

Bij de *cross-flow verstuiver* is de richting van de gasstroom loodrecht op deze van het uiteinde van de capillaire buis, in tegenstelling met de concentrische verstuivers waar de gasstroom parallel loopt met de capillaire buis. De oplossing wordt opgezogen in de capillaire buis door de druk gecreërd door het hoge gasdebiet, of zoals bij de meeste cross-flow verstuivers, wordt de vloeistof in het capillair gepompt met een peristaltische pomp. In beide gevallen, worden aerosolen gevormd doordat de vloeistof in contact komt met het gas.

Cross-flow verstuivers zijn ontworpen om aan te sluiten aan de Scott verstuiverkamer. Gezien de lagere gevoeligheid van deze verstuiverkamer t.o.v. een cycloonverstuiverkamer zal deze verstuiver niet meegenomen worden in de studie.



Figuur 10: Schematische voorstelling van cross-flow verstuiver met Scott verstuiverkamer

In de *concentrische verstuiver* wordt de oplossing doorheen een capillaire buis gebracht naar een lage druk zone ontstaan door het hoge gasdebiet aan het einde van het capillair. De combinatie van lage druk en een hoog gasdebiet zorgen ervoor dat aerosolen worden gevormd aan het uiteinde van de verstuiver. Verschillende types van concentrische verstuivers zijn commercieel beschikbaar en de selectie ervan is afhankelijk van het monstertype: totale hoeveelheid opgeloste deeltjes (TDS), deeltjesgrootte, waterige oplossingen of oplossingen met HF,... Bij monsters met een hoge concentratie aan opgeloste deeltjes kunnen er verstoppingen optreden.

Concentrische verstuivers zijn gemaakt uit borosilicaatglas, quartz of uit HF resistente materialen (Al of polymeren).

Concentrische verstuivers van Meinhard zijn de eerste welke werden ingebouwd in de commerciële ICP-AES systemen. Verschillende types van deze verstuivers zijn ter beschikking. De type A verstuivers zijn universele verstuivers, terwijl type C verstuivers ontwikkeld zijn voor hogere concentraties aan totaal opgeloste deeltjes. De type K verstuiver is vergelijkbaar met type C, maar geschikt voor een lager vloeistofdebiet (0.7 ml/min i.p.v. 1 ml/min).



Figuur 11: Concentrische verstuivers van Meinhard (Bron: Meinhard)

Vergelijkbare type verstuivers van andere leveranciers zijn commercieel verkrijgbaar. Voor zoutbelaste monsters (TDS < 20%) is de 'Seaspray' beschikbaar. Deze verstuiver laat toe om sporenelementen efficiënt te verstuiven bij een hoge zoutbelasting. Voor monsters met een lager gehalte aan opgeloste deeltjes (TDS < 5%) kan voor waterige monsters de 'Conikal' verstuiver worden toegepast en voor oplossingen met HF de 'Polycon' verstuiver.



Figuur 12: Concentrische verstuiver 'SeaSpray' (Bron: Glass Expansion)

De *Babington-type of V-groove verstuivers* zijn geschikt voor monsters met een hoog gehalte aan totaal opgeloste deeltjes. In deze verstuiver komt de oplossing in een V-vormige groef terecht en stroomt voorbij de opening van het verstuivergas ter vorming van de aerosolen. Omdat de oplossing niet doorheen een smal capillair stroomt, zal de verstuiver minder snel blokkeren en is deze geschikt om oplossingen met een hoger gehalte aan deeltjes te meten.

Verschillende varianten van deze type verstuiver zijn op de commerciele markt verkrijgbaar:

- V-groove verstuiver
- ConeSpray (GemconeTM) verstuiver
- VeeSpray: TDS < 30% en deeltjesgrootte < 300 μ m

Deze verstuivers zijn meestal zowel beschikbaar in glas als in HF-resistente materialen.



Figuur 13: Noordermeer V-groove verstuiver



Figuur 14: VeeSpray (quartz) verstuiver (Bron: Glass expension)

5.2.2.2 Ultrasoon verstuivers

Met een ultrasoon verstuiver wordt een grotere hoeveelheid van het monster in het plasma gebracht. De gevoeligheid kan hiermee stijgen met een factor 10.

Een schematische weergave van een ultrasoon verstuiver is gegeven in Figuur 15. Met een peristaltische pomp wordt de vloeistof langs een oscillerende piezoelektrische plaat gepompt. De trillingen zorgen ervoor dat fijne aerosoldeeltjes worden gevormd die met een draaggas uit de verstuiverkamer worden geleid. De aerosolen gaan doorheen een verwarmde buis om overmaat aan water te verdampen en door een elektrothermisch gekoelde condensor om water te verwijderen. Sommige systemen zijn uitgerust met een bijkomende membraandroogtrap. Het drogen is immers belangrijk en heeft een invloed op de gevoeligheid en is nodig om een stabiel plasma te behouden. Vervolgens worden de gedroogde aerosolen door het draaggas naar de plasmatoorts gestuurd.



Figuur 15: Ultrasoon verstuiver (Bron: CETAC Technologies)

De gevoeligheid bij gebruik van de ultrasoon verstuiving kan afhankelijk zijn van de chemische binding (oxidatiegraad). Bijvoorbeeld is As(V) 30 maal gevoeliger dan As(III). Om maximale rendement te bekomen bij de analyse dienen de monsters dus voorafgaandelijk geoxideerd te worden met bv. waterstofperoxide.

5.2.3 Hydridegeneratie

Bij de bovenstaande systemen wordt het monster steeds in de vloeistofvorm in het plasma gebracht. Voor sommige element is het echter mogelijk om het monster in de gasvorm in het plasma te brengen door vorming van gasvormige hydriden en kwik. Elementen zoals As, Se, Sb, Bi, Sn, Te en Pb vormen stabiele gasvormige hydriden bij reactie met boorhydriden in zuur milieu. Hogere detectielimieten (factor 5 tot 50 hoger) in verhouding met de pneumatische verstuivers worden bekomen.

Bij de meeste hydridegeneratiesystemen wordt het monster, aangezuurd met waterstofchloride, gemengd met natriumboorhydride gebruikmakend van een T-buis reactiekamer en wordt in de verstuiverkamer gepompt (Figuur 16). Hier wordt de vloeistoffase van de gasfase gescheiden. Het nadeel van dit systeem is dat analysen steeds in tweevoud dienen uitgevoerd te worden: enerzijds voor de normale elementen en anderzijds voor de hydridevormen. Bovendien is het noodzakelijk om de standaard verstuiverkamer te vervangen door de hydridegenator.

Hydridereactie:

Vorming van het vrije waterstofradicaal:

$$NaBH_{4} + 3H_{2}O + HCl \rightarrow H_{3}BO_{3} + 8H \cdot + NaCl$$

Vorming van het vluchtige metaalhydride (gas):

 $8H \cdot + E^{m+} \rightarrow EH_n + H_2$ overmaat

waarbij

E hydridevormend element (As, Sn, Se, ...)

 Hg^{2+} wordt gereduceerd naar het gasvormige Hg^{0} .



Figuur 16: Hyridegeneratiesysteem (Bron: Jobin Yvon)

Momenteel zijn er ook commercieel beschikbare hydridesystemen op de markt die toelaten om met één analyse alle elementen en de hydride species tegelijkertijd te meten met slechts kleine verschillen in detectielimieten voor de normale elementen en de lage detectielimieten voor de hydriden. Bij deze hydridegeneratiesystemen wordt de natriumboorhydride en de zuuroplossing in de verstuiverkamer gepompt en hier gemengd (Figuur 17). Het monster wordt verneveld en de reactie (hydridevorming) gebeurt in de verstuiverkamer. De gasvormige producten, waterstof, de hydriden en de aerosolen worden door het argongas naar de toorts geleid terwijl de overmaat aan vloeistof wordt afgevoerd door de afvoerbuis.



Figuur 17: On-line hydridegeneratiesysteem (Bron: Jobin Yvon)

Belangrijk hierbij is dat de elementen voor de hydridevorming in de juiste oxidatietrap voorkomen. Zo geven As(V), Sb(V) en Se(VI) een veel lagere respons dan As(III), Sb(III) en Se(IV). Bijgevolg dienen deze elementen onderworpen te worden aan een prereductie voorafgaandelijk aan de bepaling.

Bij koppeling van een hydridegeneratiesysteem aan ICP-AES bedraagt de kostprijs van de hydridekit minder dan 5.000 euro. Bij implementatie van een afzonderlijk meetsysteem bestaande uit een hydridegeneratiesysteem gekoppeld aan een AAS detectiemeetsysteem bedraagt de kostprijs 30.000 à 40.000 euro.
6 INTERNATIONALE EN EUROPESE NORMMETHODEN

De waterkwaliteit maakt deel uit van alle wetgevingen in de verschillende Europese lidstaten en wordt eveneens behandeld in de Europese wetgeving zelf. In concreto worden in de Europese wetgeving limiet waarden voor verschillende substanties opgelegd. De link tussen gestandardiseerde analytische methoden en de Europese wetgeving wordt verzorgd door Europese technische commissie CEN TC 230. Deze volgt de ontwikkelingen op binnen de Europese wetgeving, met speciale aandacht voor de kaderrichtlijn water.

Gezien eveneens binnen internationale technische commisie ISO TC 147 standardisatie van methoden wordt uitgevoerd, is er een samenwerking tussen beide commissies.

Voor de selectie van de best beschikbare technieken werden de huidige Europese (EN) en Internationale standaarden (ISO) als basis genomen. De relevante standaarden in dit kader zijn hieronder opgelijst. Het is de bedoeling dat de weerhouden referentiemethoden voor het compendium voor wateranalyse (WAC) op deze internationaal aanvaarde methodes gebaseerd zijn.

EN ISO 11885: 1997 Water quality - Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy.¹⁴

Deze standaard beschrijft de bepaling van de elementen aluminium, antimoon, arseen, barium, beryllium, bismut, boor, calcium, cadmium, chroom, fosfor, ijzer, kalium, kobalt, koper, lithium, lood, magnesium, mangaan, molybdeen, natrium, nikkel, seleen, silicium, strontium, titaan, vanadium, tin, wolfraam, zilver, zink, zirkonium en zwavel te bepalen met ICP-AES. De beschreven analysemethode kan gebruikt worden voor het bepalen van bovenvermelde elementen in water. Men maakt een onderscheid tussen de bepaling van de concentratie aan opgeloste metalen (over 0.45μ m membraanfilter gefiltreerd water), de concentratie van de aan deeltjes gebonden metalen (deze metalen die worden tegen gehouden door een 0.45μ m membraanfilter) en de bepaling van de totale metaalconcentratie (ongefiltreerd water). Voor de laatste twee bepalingen wordt het (deel)monster ontsloten.

ISO/DIS 11885:2005 Water quality – Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-AES).¹⁵

Revisie EN ISO 11885: 1997.

EPA 200.7: 1998 Trace elements in water, solids, and biosolids by inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry.¹⁶

Deze standaard beschrijft de bepaling van de elementen aluminium, antimoon, arseen, barium, beryllium, boor, calcium, cadmium, cerium, chroom, fosfor, ijzer, kalium, kobalt, koper, lithium, lood, magnesium, mangaan, molybdeen, natrium, nikkel, seleen, silicium, strontium, titaan, vanadium, thallium, tin, , zilver en zink te bepalen met ICP-AES. De beschreven analysemethode kan gebruikt worden voor het bepalen van bovenvermelde elementen in water, afvalwater en vaste afvalstoffen (na destructie).

ISO 17294-1: 2004 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines.¹⁷

Deze standaard beschrijft de principes van ICP-MS en geeft algemene richtlijnen voor het gebruik van deze techniek voor de bepaling van elementen in water. EN ISO 17294-2: 2004 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 2: Determination of 62 elements.¹⁸

Deze standaard beschrijft de bepaling van de elementen aluminium, antimoon, arseen, barium, beryllium, bismut, boor, calcium, cadmium, cerium, cesium, chroom, dysprosium, erbium, europium, fosfor, gadolinium, gallium, germanium, goud, hafnium, holmium, indium, iridium, kalium, kobalt, koper, lanthaan, lithium, lood, lutetium, magnesium, mangaan, molybdeen, natrium, neodymium, nikkel, palladium, platina, praseodynium, rhenium, rhodium, rubidium, ruthenium, samarium, scandium, seleen, strontium, terbium, telluur, thallium, thorium, thulium, tin, uranium, vanadium, wolfraam, yttrium, ytterbium, zilver, zink en zirkonium te bepalen met ICP-MS in water (bv. drink-, oppervlakte-, grond-, afvalwater en eluaten)

EPA 200.8 Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma- mass spectrometry.¹⁹

Deze standaard beschrijft de bepaling van de elementen aluminium, antimoon, arseen, barium, beryllium, cadmium, chroom, kobalt, koper, kwik, lood, mangaan, molybdeen, nikkel, seleen, thallium, thorium, uranium, vanadium en zink te bepalen met ICP-MS. De methode is toepasbaar voor de bepaling van opgeloste elementen in grond-, oppervlakte- en drinkwater, alsook totaal gehalten (na destructie) in deze waters, en in afvalwaters, slibs en bodemmonsters.

ISO 8288: 1986 Water quality - Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead - Flame atomic absorption spectrometric methods.²⁰

Deze standaard beschrijft de bepaling van kobalt, nikkel, koper, zink, cadmium en lood in water door vlam atomaire emissie spectrometrie. De standaard beschrijft 3 methoden. De eerste methode is een rechtstreekse meting, de tweede methode omvat een complexvorming met ammonium 1-pyrrolidinedithiocarbamaat (APDC) en een extractie met methyl-isobutylketon (MIBK), de derde methode omvat een complexvorming met hexamethyleenammonium-hexamethyleendithiocarbamaat (HMA-HMDC) en een extractie met diisopropylketon-xyleen (DIPK-xyleen).

EN 1233: 1996 Water quality – Determination of chromium – Atomic absorption spectrometric methods.²¹

Deze standaard beschrijft de bepaling van chroom met AAS. Methode A beschrijft de bepaling met vlam-AAS en wordt toegepast bij de analyse van water en afvalwater in een concentratiegebied tussen 0.5 mg/l en 20 mg/l chroom. Methode B beschrijft de bepaling met electrothermische atomisatie (ET-AAS) en wordt toegepast bij de analyse van water en afvalwater in een concentratiegebied tussen 5 μ g/l en 100 μ g/l chroom (injectievolume van 20 μ g/l).

EN ISO 5961: 1994 Water quality - Determination of cadmium by atomic absorption spectrometry. $^{\rm 22}$

Deze standaard beschrijft de bepaling met AAS. Methode 1 beschrijft de bepaling met vlam-AAS en wordt toegepast bij de analyse van water in een concentratiegebied tussen 0.05 mg/l en 1 mg/l cadmium. Methode 2 beschrijft de bepaling met electrothermische atomisatie (ET-AAS) en wordt toegepast bij de analyse van water

en afvalwater in een concentratiegebied tussen 0.3 $\mu g/l$ en 3 $\mu g/l$ cadmium (injectievolume van 10 $\mu g/l$).

EN ISO 12020: 2000 Water quality – Determination of aluminium – Atomic absorption spectrometric methods.²³

Deze standaard beschrijft de bepaling met AAS. Methode 1 beschrijft de bepaling met vlam-AAS en wordt toegepast bij de analyse van water en afvalwater in een concentratiegebied tussen 5 mg/l en 100 mg/l aluminium. Methode 2 beschrijft de bepaling met electrothermische atomisatie (ET-AAS) en wordt toegepast bij de analyse van water en afvalwater in een concentratiegebeid tussen 10 μ g/l en 100 μ g/l aluminium (injectievolume van 20 μ g/l).

ISO 7980: 1996 Water quality – Determination of calcium and magnesium – Atomic absorption spectrometric method.²⁴

Deze standaard beschrijft de bepaling van calcium en magnesium met vlam-AAS voor niet gezuiverd en drinkwater in een concentratiegebied tussen 3 mg/l en 50 mg/l voor calcium, en tussen 0.9 mg/l en 5 mg/l voor magnesium.

EN ISO 15586: 2003 Water quality – Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace.²⁵

Deze standard beschrijft de bepaling van aluminium, antimoon, arseen, cadmium, chroom, kobalt, koper, ijzer, mangaan, molybdeen, nikkel, lood, seleen, thallium, vanadium, zilver en zink in oppervlaktewater, grondwater, drinkwater, afvalwater en sedimenten met AAS met electrothermische atomisatie in een grafietoven (al dan niet na zuurdestructie).

EN ISO 11969: 1996 Water quality - Determination of arsenic - Atomic absorption spectrometric method (hydride technique).²⁶

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van arseen, inclusief organisch gebonden arseen, in drinkwater, grondwater en oppervlaktewater, in een concentratiegebied tussen 1 μ g/l en 10 μ g/l. De methode is gebaseerd op een atomaire absorptiemeting van arseen bekomen na thermische decompositie van arseen(III)hydride. Onder de toegepaste condities zal enkel As(III) kwantitatief omgezet worden naar de hydridevorm. Bijgevolg dienen alle andere oxidatievormen omgezet te worden naar de As(III) vorm voorafgaandelijk aan de bepaling. As(III) wordt gereduceerd naar het gasvormige arseen(III)hydride door reactie met natrium tetrahydroboraat in een waterstofchloride medium.

ISO 9965: 1993 Water quality – Determination of selenium – Atomic absorption spectrometric method (hydride technique). 27

Deze standaard beschrijft een bepaling met atomaire absorptiespectrometrie voor de bepaling van selenium na thermische decompositie van seleniumhydride. Met deze methode wordt enkel Se(IV) kwantitatief omgezet naar de hydridevorm. Voorafgaandelijk aan de meting worden andere oxidatiegraden omgezet naar Se(IV) met waterstofchloride. Se(IV) wordt gereduceerd tot gasvormig seleniumdihydride (SeH₂) door reactie met natriumboorhydride in een waterstofchloride medium.

ASTM D3697-02 Standard Test Method for Antimony in Water.²⁸

De organisch-antimoon bevattende componenten worden afgebroken door toevoeging van zwavelzuur en salpeterzuur. Het alzo gevormde antimoon en het aanwezige anorganische antimoon worden behandeld met kaliumjodide en tinchloride, en vervolgens met boorhydride ter vorming van stibine (SbH₃). Stibine wordt onder een stikstofstroom verwijderd en gemeten met atomaire absorptiespectrometrie. Meetgebied: van 1 tot 15 μ g/l antimoon.

EN 13506: 2001 Water quality – Determination of mercury by atomic fluorescence spectrometry.²⁹

Deze standaard beschrijft de bepaling van kwik in drink-, oppervlakte-, grond-, en regenwater. Bepaling van kwik in afvalwater kan uitgevoerd worden na een geschikte destructiestap (destructie met broom, neutralisatie overmaat met ascorbinezuur). Het meetgebied is gesitueerd tussen 0.001 μ g/l en 100 μ g/l. De in de gedestrueerde waterige oplossing aanwezige Hg²⁺ ionen worden door toevoegen van tinchloride, gereduceerd tot vluchtig metallisch Hg. Na doorborrelen van de oplossing met argon, wordt de kwikdamp met UV-licht (golflengte van 253,7 nm) bestraald. Bij terugval van de geëxciteerde kwikatomen naar de grondtoestand wordt fluorescentiestraling uitgezonden waarvan de intensiteit recht evenredig is met de kwikconcentratie.

EN 12338: 1998 Water quality: Determination of mercury – enrichment methods by amalgamation. 30

Deze standaard beschrijft de bepaling van kwik gebruik makend van tin(II)chloride of natriumtetrahydroboraat als reductiemiddel. De gevormde elementaire kwik wordt m.b.v. een inert draaggas gedragen over een amagamator (zoals goud/platina) welke kwik adsorbeert. Kwik wordt vervolgens vrijgezet door snelle verhitting van de amalgamator en vervolgens gemeten met atomaire absorptiespectrometrie. Deze methode laat toe kwik te bepalen in water, bv. grond-, oppervlakte- en afvalwater, in een concentratiegebied van 0.01 μ g/l tot 1 μ g/l. Hogere concentraties kunnnen bepaald worden na verdunning.

ISO 16590: 2000 Water quality - Determination of mercury – Methods involving enrichment by amalgamation.³¹

Idem EN 12338: 1998.

EN 1483: 1997 Water quality – Determination of mercury.³²

Deze standaard beschrijft de bepaling van kwik gebruik makend van tin(II)chloride of natriumtetrahydroboraat als reductiemiddel en atomaire absorptiespectrometrie als bepalingsmethode. Deze methode laat toe kwik te bepalen in water, bv. grond-, opervlakte- en afvalwater, in een concentratiegebied van 0.1 μ g/l tot 10 μ g/l. Hogere concentraties kunnen bepaald worden na verdunning.

ISO 5666: 1999 Water quality: Determination of mercury.³³ Idem EN 1483: 1997

NEN 6432:1993 Water – Bepaling van het gehalte aan arseen met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (hydridegeneratietechniek). Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur.³⁴

Door toevoeging van een oplossing van natriumboorhydride aan het analysemonster ontstaat het vluchtige arseenhydride dat wordt bepaald met AAS. Organisch gebonden arseen reageert niet of zeer langzaam met natriumboorhydride. Het arseen wordt daarom vrijgemaakt d.m.v. een ontsluiting mer salpeterzuur en aqua regia. Voorafgaand aan de reactie met natriumboorhydride wordt het monster behandeld met kaliumjodide/ ascorbinezuur waarbij het vijfwaardig arseen wordt omgezet in driewaardig arseen. Arseengehalten vanaf $0.6 \mu g/l$ kunnnen bepaald worden.

NEN 6433:1993 Water – Bepaling van het gehalte aan antimoon met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (hydridegeneratietechniek). Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur.³⁵

Door toevoeging van een oplossing van natriumboorhydride aan het analysemonster ontstaat het vluchtige antimoonhydride dat wordt bepaald met AAS. Organisch gebonden antimoon reageert niet of zeer langzaam met natriumboorhydride. Het antimoon wordt daarom vrijgemaakt d.m.v. een ontsluiting mer salpeterzuur en aqua regia. Voorafgaand aan de reactie met natriumboorhydride wordt het monster behandeld met kaliumjodide/ ascorbinezuur waarbij het vijfwaardig antimoon wordt omgezet in driewaardig antimoon. Antimoongehalten vanaf 0.5 μ g/l kunnnen bepaald worden.

NEN 6434:1993 Water – Bepaling van het gehalte aan seleen met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (hydridegeneratietechniek). Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur.³⁶

Door toevoeging van een oplossing van natriumboorhydride aan het analysemonster ontstaat het vluchtige seleenhydride dat wordt bepaald met AAS. Organisch gebonden seleen reageert niet of zeer langzaam met natriumboorhydride. Het seleen wordt daarom vrijgemaakt d.m.v. een ontsluiting mer salpeterzuur en aqua regia. Ter omzetting van eventueel aanwezig zeswaardig seleen in vierwaardig seleen wordt het analysemonster onder terugvloeikoeling gekookt met zoutzuur. Seleengehalten vanaf $0.8 \mu g/l$ kunnnen bepaald worden.

7 LITERATUURSTUDIE

7.1 Algemeen

Becker *et al.*³⁷ geeft een overzicht van de mogelijkheden van ICP-AES en ICP-MS voor de analyse van sporenelementen in μ g/l gebied, terwijl ICP-AES laat toe om muli-element analysen uit te voeren van elementen in μ g/l gebied, terwijl ICP-MS, eventueel gekoppeld aan on-line technieken, in het sub-pg/l meet. In Figuur 18 wordt een overzicht gegeven van het meetgebied en de detectielimieten voor sporenanalysen in water. In de publicatie wordt gerefereerd naar een aantal toepassingen met de verschillende technieken. Verschillende monsterintroductiesystemen worden beschreven zoals de pneumatische verstuivers en specifiek voor ICP-MS de microverstuivers. Deze laatste resulteren in een lager vloeistofverbruik en een verhoogde transportefficiëntie van de te analyseren elementen. Lagere detectielimieten kunnen bekomen worden bij gebruik van een ultrasoon verstuiver (ongeveer factor 10) en door hydridegeneratie. Hydridegeneratie kan worden toegepast bij vluchtige hydride-vormende elementen zoals As, Se, Te, Bi, Sb, Ge, Pb en Sn. Naar analogie van de monsterintroductie van alle Hg componenten naar metallisch Hg.



Figuur 18: Meetgebied en detectielimieten voor sporenanalysen in water³⁷

Hung *et al.*³⁸ geeft een overzicht van de verschillende analytische methoden voor de bepaling van anorganisch arseen, zowel As(III) als As(V) in water. Technieken zoals hydridegeneratie (HG) – AAS, HG–AFS, grafietoven – AAS, ICP-AES, ICP-MS, neutronen activeringsanalyse (NAA) en electrochemische methoden worden besproken met verwijzing naar meer dan 100 publicaties. In Tabel 6 wordt een overzicht gegeven van de verschillende toegepaste technieken en de bijhorende detectielimieten.

Species	Pre concentration/separation	Derivatisation	Detection	LoD $(\mu g L^{-1})$	References
Atomic spectrom	etry				
As (III)	-	HG	AAS	0.6	[150]
As (V)				0.5	
As (III)	FI-SE	HG	AAS	0.05	[151]
As (V)				2	
As (III)	FI	HG	AAS	0.037	[30]
As (III)	FI-KR: PDC	HG	AFS	0.023	[161]
As (III)		HG	AFS	0.67	[152]
As (III)	IC	HG	AFS	4	[153]
As (III)	SPE		GFAAS	0.11	[154]
As (V)				0.15	
As (III)	PDC		GFAAS	0.02	[155]
As (III)	AE-resin: PDC		GFAAS	6.6	[41]
As (III)	SPE		GFAAS	0.04	[48]
ICP techniques					
As (III)		HG	ICP-AES	0.7	[149]
As (III)	FI-KR		ICP-MS	0.021	[156]
As(V)				0.029	
As (V)	SPE		ICP-MS	0.008	[157]
As (III)		HG	ICP-MS	0.003	[158]
As (III)	HG-GF		ICP-MS	0.002	[159]
As (III)	HPLC		ICP-MS	0.02	[79]
As (III)	HPLC		ICP-MS	0.06	[160]
Nuclear technique	25				
As (III)	PDC		NAA	0.001	[108]
As (V)					
As (III)	CE		NAA	0.02	[162]
Electrochemistry					
As (III)			CSV	0.52	[163]
As (III)			CA	0.15	[164]
As (III)			CCSA	3	[165]
As (V)				0.5	
As (III)			ASV	0.19	[25]
As (III)			SWCSV	0.0045	[118]
As (III)			ASV	0.32	[135]

Tabel 6: Analytische parameters van verschillende technieken voor de bepaling van As in water³⁸

LoD, limit of detection; HG, hydride generation; AAS, atomic absorption spectrometry; FI, flow injection; SE, solid extraction; KR, knotted reactor; PDC, pyrrolidinedithiocarbamate complex; AFS, atomic fluorescence spectrometry; IC, ion chromatography; SPE, solid phase extraction; GFAAS, graphite furnace atomic absorption spectrometry; AE, anion exchange; ICP, inductively coupled plasma; AES, atomic emission spectrometry; MS, mass spectrometry; GF, graphite furnace; HPLC, high pressure liquid chromatography; NAA, neutron activation analysis; CE, cation exchange; CSV, cathodic stripping voltammetry; CA, chronoamperometry; CCSA, constant current stripping analysis; ASV, anodic stripping voltammetry; and SWCSV square wave cathodic stripping voltammetry.

In Guide to Inorganic Analysis (Brochure Perkin Elmer)¹⁰ is een overzicht gegeven van element detectielimieten bepaald met Vlam-AAS, Hydride-AAS, ET-AAS, ICP-OES en ICP-MS. Deze detectielimieten werden bepaald gebruik makend van element standaarden in een verdund zure oplossing. Alle detectielimieten werden bepaald op het 98% betrouwbaarheidsinterval (3 maal standaarddeviatie).

Table :	3. Atomic	Spectrosc	opy Dete	ction Limits	(micrograms/1	liter)					
Elem	Flame AA	Hg/ Hydride	GFAA	ICP-OES	ICP-MS	Elem	Flame AA	Hg/ Hydride	GFAA	ICP-OES	ICP-MS
Aq	1.5		0.005	0.6	0.002	Mo	45		0.03	0.5	0.001
A	45		0.1	1	0.005	Na	0.3		0.005	0.5	0.0003°
As	150	0.03	0.05	2	0.0006 ^b	Nb	1500			1	0.0006
Au	9		0.15	1	0.0009	Nd	1500			2	0.0004
В	1000		20	1	0.003°	Ni	6		0.07	0.5	0.0004°
Ba	15		0.35	0.03	0.000024	Os				6	
Be	1.5		0.008	0.09	0.003	P	75000		130	4	0.1°
Bi	30	0.03	0.05	1	0.0006	Pb	15		0.05	1	0.00004
Br					0.2	Pd	30		0.09	2	0.0005
С					0.8*	Pr	7500			2	0.00009
Ca	1.5		0.01	0.05	0.0002 ^d	Pt	60		2.0	1	0.002
Cd	0.8		0.002	0.1	0.00009 ^d	Rb	3		0.03	5	0.0004
Ce				1.5	0.0002	Re	750			0.5	0.0003
CI					12	Rh	6			5	0.0002
Со	9		0.15	0.2	0.0009	Ru	100		1.0	1	0.0002
Cr	3		0.004	0.2	0.0002 ^d	s				10	28 ^j
Cs	15				0.0003	Sb	45	0.15	0.05	2	0.0009
Cu	1.5		0.014	0.4	0.0002°	Sc	30			0.1	0.004
Dv	50			0.5	0.0001 ^f	Se	100	0.03	0.05	4	0.0007 ^b
Er	60			0.5	0.0001	Si	90		1.0	10	0.03 ^a
Eu	30			0.2	0.00009	Sm	3000			2	0.0002
F					372	Sn	150		0.1	2	0.0005*
Fe	5		0.06	0.1	0.0003d	Sr	3		0.025	0.05	0.00002
Ga	75			1.5	0.0002	Та	1500			1	0.0005
Gd	1800			0.9	0.00089	Tb	900			2	0.00004
Ge	300			1	0.001	Те	30	0.03	0.1	2	0.0008
нг	300			0.5	0.0008	Th				2	0.0004
Ha	300	0.009	0.6	1	0.016	Ti	75		0.35	0.4	0.003
Ho	60			0.4	0.00006	TI	15		0.1	2	0.0002
I I					0.002	Tm	15			0.6	0.00006
In	30			1	0.0007	U	15000			10	0.0001
Ir	900		3.0	1	0.001	v	60		0.1	0.5	0.0005
к	3		0.005	1	0.0002 ^d	w	1500			1	0.005
La	3000			0.4	0.0009	Y	75			0.2	0.0002
Li	0.8		0.06	0.3	0.001°	Yb	8			0.1	0.0002
Lu	1000			0.1	0.00005	Zn	1.5		0.02	0.2	0.0003
Ma	0.15		0.004	0.04	0.0003°	Zr	450		0.01	0.5	0.0003
Mn	1.5		0.005	0.1	0.000074						0.0000

 Tabel 7: Detectielimieten van diverse metalen (Bron: Perkin Elmer)

All detection limits are given in micrograms per liter and were determined using elemental standards in dilute aqueous solution. All detection limits are based on a 98% confidence level (3 standard deviations).

All atomic absorption detection limits were determined using instrumental parameters optimized for the individual element, including the use of System 2 electrodeless discharge lamps where available. Data shown were determined on an AAnalyst[™] 800.

All ICP-OES (Optima 4300/5300) detection limits were obtained under simultaneous multielement conditions with the axial view of a dual-view plasma using a cyclonic spray chamber and a concentric nebulizer.

Cold-vapor mercury detection limits were determined with a FIAS-100 or FIAS-400 flow injection system with amalgamation accessory. The descention limit without an amalgamation accessory is 0.2 us(1) with a hollow extended laws, 0.05 us(1) with a Notem 2 electrodyless discharged

The detection limit without an amalgamation accessory is 0.2 µg/L with a hollow cathode lamp, 0.05 µg/L with a System 2 electrodeless discharge lamp. (The Hg detection limit with the dedicated FIMS-100 or FIMS-400 mercury analyzers is < 0.005 µg/L without an amalgamation accessory and < 0.0002 µg/L with an amalgamation accessory.) Hydride detection limits shown were determined using an MHS-15 Mercury/Hydride system.

GFAA detection limits were determined on an AAnalyst 800 using 50 µL sample volumes, an integrated platform and full STFF conditions. Graphite furnace detection limits can be further enhanced by the use of replicate injections.

Unless otherwise noted, ICP MS detection limits were determined using an ELAN 6100/9000 equipped with Ryton" spray chamber, Type II Cross Flow nebulizer and nickel cores. All detection limits were determined using 3-second integration times and a minimum of 8 measurements.

Letters following an ICP-MS detection limit value refer to the use of specialized conditions or a different model instrument as follows:

^a Run on ELAN DRC in standard mode using Pt cones and quartz sample introduction system.
 ^b Run on ELAN DRC in DRC mode using Pt cones and quartz sample introduction system.
 ^c Run on ELAN DRC in Standard mode using Pt cones and quartz sample introduction system.
 ^c Run on ELAN DRC in DRC mode in Class-100 Clean Room using Pt cones and quartz sample introduction system.
 ^c Using C-13. ^d Using Dy-163. ^g Using Gd-157. ^h Using Ge-74. ⁱ Using Hg-202. ^j Using S-34. ^k Using Te-125. ¹ Using Ti-49. ^m Using Yb-173.

7.2 ICP-AES

Petry *et al.*³⁹ evalueerde de toepasbaarheid van de huidige ICP-AES systemen voor de bepaling van sporenelementen in milieumonsters. Verschillende verstuivingssystemen (concentrische (Meinhard® type), cross-flow, GemCone en ultrasoon verstuiver (USN 5000

 AT^+ Cetac)) werden vergeleken voor de bepaling van de detectielimieten. Voor elk type verstuiver/verstuiverkamer werden de ICP-AES instellingen geoptimaliseerd. De detectielimieten (3 sigma van 10 opeenvolgende blanco metingen) werden bepaald in een 5% HNO₃ oplossing (zie Tabel 8). Zoals verwacht werden de laagste detectielimieten bekomen met de ultrasoon verstuiver. Bij vergelijking van de GemCone, de cross-flow en de concentrische verstuiver, werden de laagste detectielimieten bekomen met de concentrische verstuiver, werden de laagste detectielimieten bekomen met de concentrische verstuiver, werden de laagste detectielimieten bekomen met de concentrische verstuiver, werden de laagste detectielimieten bekomen met de concentrische verstuiver, werden de laagste detectielimieten bekomen met de concentrische verstuiver, werden de laagste detectielimieten bekomen met de concentrische verstuiver, werden de laagste detectielimieten bekomen met de concentrische verstuiver, werden de laagste detectielimieten bekomen met de concentrische verstuiver, werden de laagste detectielimieten bekomen met de concentrische verstuiver, werden de laagste detectielimieten bekomen met de concentrische verstuiver, werden de laagste detectielimieten bekomen met de concentrische verstuiver gekoppeld aan de cycloonverstuiverkamer.

Verstuiver	Verstuiver-	Cr	Ni	Zn	Cu	Pb	V	As	Co	Cd	Ba	Mn
	kamer	μg/l	μg/l									
Ultrasoon		0.03	0.08	0.02	0.04	0.22	0.04	1.1	0.02	0.03	0.002	0.003
Cross-flow	Scott	0.43	2.6	0.85	0.52	3.9	1.7	16	0.52	1.2	0.02	0.05
Concentrisch	Scott	0.65	0.84	0.66	0.44	5.2	0.71	14	0.56	0.89	0.02	0.03
GemCone	Scott	0.82	3.8	1.2	3.0	8.9	2.6	14	0.72	0.80	0.32	0.76
Concentrisch	Cyclonic	0.33	0.75	0.55	0.41	1.5	1.4	8.2	0.41	0.22	0.02	0.05

Tabel 8: Detectielimieten van een 5% HNO3 oplossing in functie van het verstuivingssysteem

Alle oplossingen werden axiaal gemeten met een Optima 2000 ICP-OES instrument (Perkin Elmer).

Maestre et al.¹³ evalueerde 4 verschillende commercieel beschikbare verstuiverkamers voor ICP-AES analysen: een Scott-type verstuiverkamer en 3 cycloonverstuiverkamers vervaardigd uit glas, polypropyleen (PP) en teflon (PTFE). Een glas concentrische verstuiver werd steeds verbonden met deze verstuiverkamers. Cycloonverstuiverkamers uit glas en PP resulteerden in vergelijking met de andere in hogere ICP-AES emissie intensiteiten en bijgevolg in lagere detectielimieten. De geheugeneffecten waren hoger bij PP dan bij glas. Cycloonverstuiverkamers zijn minder gevoelig aan zuureffecten dan Scott-type verstuiverkamers. Binnen de range van cycloonverstuiverkamers toonden deze van glas de laagste matrix effecten en deze van teflon de hoogste. De positie van de verstuiver in de verstuiverkamer belangrijke speelt een rol in de performantie van de cycloonverstuiverkamer en dient bijgevolg geoptimaliseerd te worden.

7.3 Hydridegeneratie en ultrasoonverstuiving

Pohl⁴⁰ geeft een overzicht van de huidige ontwikkelingen in de hydridegeneratietechniek gekoppeld met verschillende types van atoomemissiespectrometers. Verschillende aspecten van de dampfase introductie, de invloed van chemische reactiecondities, de aanwezigheid van chemische en niet-chemische interferenten en de mogelijkheden om interferenten te elimineren werden besproken. Tenslotte werden referenties vermeld van diverse applicaties. Bij de meeste hydridegeneratiessystemen werd de aangezuurde monsteroplossing en de basische oplossing van NaBH₄ gemengd in een T-stuk of een Y-stuk. Het reactiemengsel werd geleid naar een fasescheider met of zonder U-stuk (zie Figuur 19). De gasvormige fase werd naar de ICP geleid. Een huidig type HG systeem laat toe om tegelijkertijd de hydridevormende en de niet-hydridevormende elementen te meten als het monster rechtstreeks wordt verneveld in de verstuiverkamer waar alsook de hydridereactie plaatsvindt.



Figuur 19: Schematische weergave van een HG systeem met (A) en zonder (B) U-vormig fasescheider

Specifieke aandacht wordt ook besteed aan prereductie methoden. De oxidatietrap van de hydridevormende elementen speelt een belangrijke rol bij de efficiëntie van de hydridevorming. As(III), Sb(III), Se(IV) en Te(IV) resulteren in een hoger rendement dan de overeenkomstige pentavalent of hexavalent vorm. Verschillende reductiemiddelen welke meestal voorafgaandelijk aan de analyse worden toegevoegd, zijn beschreven zoals kaliumjodide, L-cysteïne, thiourea en KI met ascorbinezuur. De selectie is afhankelijk van het te meten element. Belangrijk hierbij te noteren valt dat Pb(II), in tegenstelling met As, Sb, Se en Te, moet aanwezig zijn in de tetravalent vorm voor een efficiënte vorming van PbH₄.

Het grootste nadeel van hydridegeneratie is het feit dat de techniek onderhevig is aan talrijke interferenties die optreden tijdens de chemische reactie, of tijdens de hydridevorming, of tijdens de gas-vloeistof scheiding. De meest belangrijke metaal interferenties zijn Ag, Au, Co, Cu, Ni, Fe en Pd en worden meermaals in de literatuur beschreven. De analiet-interferent concentratieverhouding bij dewelke een significante verlaging van de respons van de hydridevormende elementen optreedt in aanwezigheid van de interferente metalen, ligt in de grootte-orde van 10-100.

Miravet *et al.*⁴¹ vergelijkt verschillende prereductiemiddelen voor de bepaling van antimoon met de hydridegeneratietechniek. Bij de hydridegeneratie wordt immers een verschil in gevoeligheid bekomen voor Sb(V) en Sb(III). Dit verschil is deels toe te schrijven aan de tragere reductie van de Sb(V) vorm. Bijgevolg is een voorafgaandelijke reductie nodig om alle aanwezige Sb om te zetten naar de Sb(III) vorm. Veelal wordt kaliumjodide of een mengsel van kaliumjodide en ascobinezuur gebruikt als reductans. Nadeel is de hoge concentratie aan HCl hiervoor. Het gebruik van L-cysteïne als reductiemiddel heeft als voordeel dat deze oplossing minder corrosief is en een grotere stabiliteit heeft dan de KI oplossing. Experimenten uitgevoerd op met Sb(V) standaard gedopeerd bronwater, rivierwater, leidingwater en mineraalwater hebben aangetoond dat maximale terugvindingsgraden worden bekomen met L-cysteïne (0.5%) als reductans.

Hirsch⁴² vergelijkt de detectielimieten bekomen met een traditionele hydridegenerator en een Concomitant Metal Analyzer (CMA) van Jobin Yvon. Deze laatste laat toe om in 1 analysemeting zowel de normale elementen als de hydridevormende elementen te meten. Het principe is beschreven in paragraaf 5.2.3. Vergelijkende detectielimieten van metingen

uitgevoerd met een Jobin Yvon met axiaal plasma zijn weergegeven in Tabel 9. Indien Pb bepalingen dienen uitgevoerd te worden op laag concentratieniveau is de toevoeging van H_2O_2 vereist om de vorming van PbH₄ te verbeteren.

Element	Detectielimiet	Detectielimiet
	zonder CMA	met CMA
	in µg/l	in µg/l
As	3.1	0.4
Be	0.10	0.10
Ca	0.69	0.91
Cd	0.28	0.29
Co	0.38	0.36
Cr	0.51	0.50
Cu	0.35	0.34
Fe	0.13	0.12
Hg	3.2	0.036
Mn	0.06	0.10
Ni	0.42	0.52
Р	3.1	1.9
Pb	1.9	2.5
Sb	2.2	0.31
Se	4.0	0.30
Sn	1.7	0.072
Tl	1.8	2.1
Zn	0.21	0.17

Tabel 9: Detectielimieten van verschillende hydridesystemen⁴²

Cosnier *et al.*⁴³ vergelijkt de analyse van watermonsters gebruik makend van verschillende monsterintroductiesystemen. Een concentrische pneumatische verstuiver gecombineerd met een cycloonverstuiverkamer, een ultrasoon verstuiver (CETAC) en de Concomitant Metals Analyzer (CMA) werden geëvalueerd. Met een ultrasoon verstuiver verbeteren de detectielimieten met een factor 5 à 20. De detectielimieten met een hydridesysteem verbeteren met een factor 5 tot 50 met weinig verschil in detectielimieten voor de andere elementen. In Tabel 10 worden de vergelijkende detectielimieten weergegeven geanalyseerd met een Jobin Yvon in radiaal plasma .

Tabel 10: Vergelijkende detectielimieten bekomen met een Jobin Yvon ULTIMA 243

Element	Pneumatische	Ultrasoon	Hydride
	verstuiver	verstuiver	(CMA)
	μg/l	μg/l	μg/l
Ag	0.60	0.09	
Al	0.20	0.03	
As	1.5	0.12	0.2
В	0.30	0.05	
Ва	0.04	0.01	
Be	0.04	0.006	
Cd	0.16	0.015	
Со	0.2	0.06	
Cr	0.2	0.06	
Cu	0.2	0.05	
Hg	0.4		0.03
Mn	0.05	0.01	
Mo	0.20	0.09	
Ni	0.30	0.06	

Element	Pneumatische verstuiver	Ultrasoon verstuiver	Hydride (CMA)
	μg/l	μg/l	μg/l
Pb	1.5	0.2	
Sb	1.5	0.15	0.2
Se	1.5	0.2	0.2
Sn	1.3		0.2
Ti	0.15	003	
T1	1.0	0.2	
V	00.20	0.05	
Zn	0.	0.025	

T. Nham⁴⁴ beschrijft de performantie van een ultrasoon ICP-AES systeem. Een Liberty 200 ICP spectrometer (Varian) gekoppeld aan een U-5000AT CETAC nebulizer werd gebruikt voor het bepalen van de detetectielimieten van metaalconcentraties in watermonsters. De bekomen detectielimieten werden vergeleken met deze gemeten met een concentische verstuiver (Type C), en een verbetering van de detectielimieten met een factor 5 tot 50 werd bekomen bij toepassing van de ultrasoon verstuiver. De detectielimieten werden berekend uit tweemaal de standaardafwijking van een aangezuurde blanco oplossing en zijn weergegeven in Tabel 11.

Tabel 11: Vergelijkende detectielimieten bekomen met een ultrasoon en een concentrische verstuiver

Element	Golflengte	Ultrasoon	Concentrische
		verstuiver	verstuiver
	nm	μg/l	μg/l
Ag	328.068	0.2	3
Al	167.079	0.15	1.5
Al	396.152	0.4	4
As	188.979	2.5	12
Ва	455.403	0.0012	0.07
Be	234.861	0.006	0.2
Cd	228.802	0.06	1.5
Co	228.616	0.15	5
Cr	267.716	0.08	4
Cu	324.754	0.16	5
Fe	259.940	0.08	1.5
Mn	257.610	0.02	0.3
Ni	231.604	0.3	6
Pb	220.353	1	14
Sb	217.581	0.9	18
Se	196.026	3.6	37
Sr	407.771	0.002	0.02
Tl	190.801	1.4	14
V	292.402	0.2	4
Zn	213.856	0.04	0.9

7.4 **ICP-MS**

Gürleyük *et al.*⁴⁵ beschrijft de toepassing van dynamische reactie cel ICP-MS om een volledig gamma aan elementen in regenwater te bepalen. Met de traditionele ICP-MS systemen kunnen de meeste elementen op laag concentratieniveau bepaald worden. Niettegenstaande kunnen van twee kritische elementen nl. As en Se, de gewenste

detectielimieten niet gehaald worden omwille van polyatomische spectrale interferenties. Om te vermijden dat bijkomende analysen met hydridegeneratie (HG)-AFS dienden uitgevoerd te worden, werd voor de bepaling van As en Se het gebruik van de dynamische reactiecel (DRC)-ICP-MS gevalideerd. Hierdoor was het mogelijk om een volledig gamma aan elementen met één analytische methode te bepalen. In Figuur 20 zijn de vergelijkende analyseresultaten weergegeven voor As bepaald met HG-AFS en vergeleken met ICP-MS enerzijds en DRC-ICP-MS anderzijds.



Figuur 20: Bepaling van As in regenwater met HG-AFS vergeleken met ICP-MS en DRC-ICP-MS

Koppenaal *et al.*⁴⁶ geeft een overzicht van de ontwikkeling en het gebruik van collision en reactiecellen in atomaire massa spectrometrie. Verschillende configuraties en de evolutie van de reactiecellen worden beschreven, alsook mogelijke reactiegassen. Daarnaast wordt ook aandacht besteed aan de beperkingen van het systeem i.e. de vorming van nieuwe interferenten door nevenreacties van de binnenkomende ionen met het gas en het optreden van secundaire reacties van de reeds in de cel gevormde ionen met het reactiegas. Tenslotte wordt een overzicht weergegeven van beschreven toepassingen tussen 2000 en 2003 op biologisch, milieu, geologisch en nucleair gebied.

7.5 Preconcentratietechnieken

Camel⁴⁷ geeft een overzicht van de ontwikkelingen op het gebied van vaste fase extractie (Solid Phase Extraction, SPE). Bij SPE wordt een selectieve extractie uitgevoerd van een component of een groep verbindingen die gecapteerd worden op een vaste fase om vervolgens te elueren. De SPE methode bestaat in grote lijnen uit 4 stappen (zie Figuur 21): conditioneren van de vaste fase, percolatie van het monster door het vaste medium, wassen van de vaste fase om matrixelementen te elimineren en tenslotte worden de te bepalen elementen geëlueerd. De meest kritische stap is de keuze van vaste fase die veelal een drager is met chelaterende functionele groepen. De vaste fase kan in verschillende vormen gepakt worden i.e. in microkolommen of wegwerpbare cartridges, spuitjes of disks. Afhankelijk van de applicatie (matrix, te bepalen elementen,...) worden verschillende SPE methoden uitgewerkt. In de publicatie is een uitgebreid overzicht gegeven van mogelijke SPE

methoden voor de selectieve extractie van specifieke sporenelementen. De SPE methode wint aan belang voor speciatie analysen.



Figuur 21: SPE uitvoeringsstappen

7.6 Andere analysetechnieken

Brown et al.⁴⁸ geeft een overzicht van de meest gangbare technieken voor de analyse van elementen op zeer laag concentratieniveau in diverse matrices. In het overzicht worden de electrochemische methoden (potentiometrie en voltametrie) besproken, de atomaire spectrometrische technieken (AAS, ICP-AES en ICP-MS), de X-stralen technieken (Total reflection X-stralen fluorescentie (TXRF) en particle-induced X-stralen emissie (PIXE)) en nucleaire methoden (neutronen activerings analyse (NAA)). Een overzicht van de belangrijkste eigenschappen van de besproken technieken is weergegeven in Tabel 12. Electrochemische methoden zijn enkel bruikbaar indien de vrije ionen (potentiometrie) of vrije ionen tesamen met ionen gebonden in labiele complexen (voltametrie) dienen gemeten te worden. Bij totaal element bepaling in een monster dienen andere technieken toegepast te worden. Atomaire spectrometrische technieken zijn gevoelig, maar onderhevig aan matrixeffecten. X-stralen en nucleaire methoden resulteren in zeer lage detectielimieten en zijn minder onderhevig aan matrixeffecten. Deze technieken zijn vooral inzetbaar bij methode vergelijkende studies omdat deze gebaseerd zijn op fundamenteel verschillende principes dan de andere technieken. Deze laatste technieken zijn echter duur, geven een lage doorlooptijd en zijn moeilijk te kalibreren.

Techniek	Di	rect gemeten an	alyten				
	Vrije	Ionen/	Totaal	Mogelijke	Detectielimiet	Doorlooptijd	Kost
	ionen/	elementen	element	interferenties/	(massafractie)		
	elementen	in labiele	concentratie	moeilijkheden			
		complexen					
Potentiometrie	Х	-	-	Interfererende ionen	10 ⁻⁸ - 10 ⁻¹¹	Matig	Laag
				Piekoverlap/			Laag
Voltametrie	Х	Х	-	Interfererende	$10^{-10} - 10^{-12}$	Matig	tot
				ionen			matig
Atomaire	v	V	v	Matrixeffecten/	10-10 10-13	Hoog	Ноод
spectrometrie	А	Х	Х	isobare	10 - 10	Hoog	поод

Techniek	Di	rect gemeten ai	nalyten				
	Vrije	Ionen/	Totaal	Mogelijke	Detectielimiet	Doorlooptijd	Kost
	ionen/	elementen	element	interferenties/	(massafractie)		
	elementen	in labiele	concentratie	moeilijkheden			
		complexen					
				interferenties			
X-stralen			v	Moeilijk te	10-10 10-12	Loog	Hoog
technieken	-	-	λ	kalibreren	10 - 10	Laag	Hoog
Nucleaire	v	v	v	Moeilijk te	10-12 10-15	Lang	Zeer
technieken	Х	Х	Х	kalibreren	10 - 10	Laag	hoog
x : meetbaar met	deze techniek	, - : niet meetb	aar met deze tec	hniek			

Informatief: 10^{-9} massafractie = 1 ppb

Buffle *et al.*⁴⁹ geeft een overzicht van de meest voorkomende voltametrische technieken voor metaalanalysen (Tabel 13). Een groot aantal voltametrische technieken met verschillende opgelegde modulaties van potentialen zijn ontwikkeld, voornamelijk om de gevoeligheid te verhogen. Directe reductie methoden (zoals DPV, SWV) zijn niet gevoelig genoeg en technieken met een preconcentratiestap zijn dan noodzakelijk (ASV, AdSV). Voltametrie wordt veelal ingezet voor specifieke toepassingen en de mogelijkheden en beperkingen om deze techniek in te zetten voor *in situ* analysen worden in de publicatie beschreven.

Technique	Imposed function	Recorded function	Conc. range (mole L)
Linear sweep voltammetry (LSV) (cyclic voltammetry dotted line)			10 ⁻² – 10 ⁻⁶
Differential pulse voltammetry (DPV)		$\Delta \mathbf{i}$	10 ⁻⁴ - 10 ⁻⁷
Square wave voltammetry (SWV)		Δi	10 ⁻⁴ - 10 ⁻⁸
Anodic Stripping Voltammetry (ASV) with linear scan (full line) or modulations (e.g. DP → DPASV or SW → SWASV; dotted line)			10 ⁻⁶ – 10 ⁻¹¹
Adsorptive stripping voltammetry (AdSV) (with or without modulation)	$ \begin{array}{c} \mathbf{E} & \mathbf{I} & \mathbf{I} \\ \mathbf{I} & \mathbf{I} & \mathbf{I} \\ \mathbf{I} \\ \mathbf{I} & \mathbf{I} \\ \mathbf{I} \\ \mathbf{I} & \mathbf{I} \\ \mathbf$	$\Delta \mathbf{i} \qquad \mathbf{I} $	10 ⁻⁶ – 10 ⁻¹²
Stripping Chronopotentiometry (SCP)	$ \begin{array}{c} \mathbf{E} & \mathbf{I} & \mathbf{I} & \mathbf{I} \\ \mathbf{F} & \mathbf{I} & \mathbf{I} \\ \mathbf{f}_{d} & \mathbf{f} \\ \mathbf{f} \\$		10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁹

Tabel 13: Overzicht voltametrische technieken voor metaal analysen

V: potentiaal scan rate, ΔE : pulse amplitude, f: frekwentie, t_d: preconcentratietijd, i_P: piekstroom, E_P: piek potentiaal.

8 EXPERIMENTELE VALIDATIEGEGEVENS

8.1 Aantoonbaarheidsgrenzen ICP-AES analysen

In het Vito laboratorium werden een aantal testen uitgevoerd voor de bepaling van de aantoonbaarheidsgrenzen van de verschillende metalen in waterige matrices onder verschillende meetcondities. Bij het bepalen van de aantoonbaarheidsgrenzen werden volgende condities getoetst:

- type verstuiver: GemCone / SeaSpray / Cross flow
- type verstuiverkamer: Cycloon / Scott
- matrixtype: zuiver water/ diverse afvalwaters
- zuurconcentratie: 2% HNO₃ / destructie in 12% HCl/4% HNO₃

De monsters werden steeds geanalyseerd onder reproduceerbaarheidscondities. Bij de ICP-AES analysen werd steeds de axiale kijkrichting gebruikt tenzij anders vermeld. Een meer gedetailleerde beschrijving van de toegepaste methoden wordt hieronder gegeven.

Methode 1. De analysen werden uitgevoerd met een Perkin Elmer Optima 3000 uitgerust met een GemCone verstuiver en een cycloonverstuiverkamer. Als monster werd een blanco oplossing (ultra puur water), aangezuurd met 2% HNO₃, geanalyseerd. Van elk element werden 10 metingen uitgevoerd telkens met verschillende ijklijnen. De aantoonbaarheidsgrens werd berekend uit drie maal de standaarddeviatie van deze metingen.

Methode 2. De analysen werden uitgevoerd met een Thermo Optek IRIS Advantage uitgerust met een SeaSpray (concentrische) verstuiver met een cycloonverstuiverkamer. Een blanco oplossing (ultra puur water) werd aangezuurd met 2% HNO₃. Als monster werd een blanco oplossing (ultra puur water), aangezuurd met 2% HNO₃, geanalyseerd. Van elk element werden telkens 12 herhaalbaarheidsmetingen uitgevoerd met 5 verschillende ijklijnen. De aantoonbaarheidsgrens werd berekend uit drie maal de standaarddeviatie van deze metingen.

Methode 3. De analysen werden uitgevoerd met een Thermo Optek IRIS Advantage uitgerust met een SeaSpray (concentrische) verstuiver met een cycloonverstuiverkamer. Als monster werd een blanco oplossing (ultra puur water), gedestrueerd met 12% HCl en 4% HNO₃, geanalyseerd. Van elk element werden telkens 12 herhaalbaarheidsmetingen uitgevoerd met 5 verschillende ijklijnen. De aantoonbaarheidsgrens werd berekend uit drie maal de standaarddeviatie van deze metingen.

Methode 4. De analysen werden uitgevoerd met een Perkin Elmer Optima 3000 uitgerust met een Cross flow verstuiver met een Scott verstuiverkamer. Als monster werd een blanco oplossing (ultra puur water), gedestrueerd met 12% HCl en 4% HNO₃, geanalyseerd. Van elk element werden 8 metingen uitgevoerd telkens met verschillende ijklijnen. De aantoonbaarheidsgrens werd berekend uit drie maal de standaarddeviatie van deze metingen.

Methode 4. De analysen werden uitgevoerd met een Perkin Elmer Optima 3000 uitgerust met een Cross flow verstuiver met een Scott verstuiverkamer. Verschillende (n=16) industriële afvalwaters, gedopeerd op niveau van de rapporteergrens, werden geanalyseerd na destructie met 12% HCl en 4% HNO₃. Van elk gedestrueerd monster werden 7 herhaalbaarheidsmetingen uitgevoerd. Per monster en per element werd de aantoonbaarheidsgrenzen berekend uit drie maal de standaarddeviatie van deze metingen. De gerapporteerde aantoonbaarheidsgrens is de gemiddelde waarde van de aantoonbaarheidsgrenzen van de verschillende gedopeerde afvalmonsters.

Een overzicht van de bekomen aantoonbaarheidsgrenzen zijn weergegeven in Tabel 14.

-						
		Methode 1	Methode 2	Methode 3	Methode 4	Methode 5
Instrument		Optima3000	IRIS adv	IRIS adv	Optima3000	Optima3000
Verstuiver		GemCone	SeaSpray	SeaSpray	Cross flow	Cross flow
Verstuiver	kamer	Cycloon	Cycloon	Cycloon	Scott	Scott
Matrix		Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Afvalwater
7				12% HC1/	12% HCl/	12% HCl/
Zuurconcei	ntratie	2% HNO ₃	2% HNO ₃	4% HNO ₃	4% HNO ₃	4% HNO ₃
Element	Golflengte*	AG (µg/l)				
	(nm)					
Al	308.215				15.9	9.40
Al (rad)	308.215	12	46	39		
Al	396.152				0.72	5.74
Al (rad)	396.152	17	22.8	18.6		
As	188.979	0.90			11.91	5.08
As	189.042		2.99	3.03		
As	193.696	1.5	2.81	2.57	29.3	12.42
Ba	233.527	0.44	0.26	0.24	0.31	0.64
Ba	455.403	0.45	0.21	0.16	0.20	0.56
Be	313.042				0.06	0.10
Be	313.107				0.03	0.11
Ca	317.933				4.08	
Ca (rad)	317.933	5.6	14.6	13.4		
Cd	228.802	0.28	0.18	0.25	0.66	0.35
Cd	214.438	0.22	0.27	0.35	0.62	0.27
Со	228.616	0.33	0.41	0.42	0.51	0.43
Со	238.892	0.31	0.44	0.37	0.45	0.56
Cr	205.552	0.61	1.10	0.72	1.65	1.54
Cr	206.149	0.62	0.87	0.56	2.56	1.61
Cu	224.700	2.30	1.20	1.16	7.71	3.95
Cu	324.754	2.10	1.26	1.11	5.08	4.79
Fe	259.940				3.58	10.3
Fe (rad)	259.940	4.50	6.10	3.56		
Fe	239.562				3.62	9.44
Fe (rad)	239.562	9.2	6.07	4.04		
K	766.490				11.70	
K (rad)	766.490	35	59	47		
Li	610.634				0.84	1.12
Mg	279.079				3.65	
Mg (rad)	279.079	19	51	51		
Mn	257.610	0.24	0.18	0.14	0.16	2.42
Мо	202.030	0.24	0.66	0.65	1.87	1.01
Mo	203.844	0.55	3.85	3.58	4.38	2.95
Na	589.592				11.5	
Na (rad)	589.592	20	27	28		

Tabel 14: Aantoonbaarheidsgrenzen (AG) van metalen in water onder verschillende meetcondities

		Methode 1	Methode 2	Methode 3	Methode 4	Methode 5
Instrument		Optima3000	IRIS adv	IRIS adv	Optima3000	Optima3000
Verstuiver		GemCone	SeaSpray	SeaSpray	Cross flow	Cross flow
Verstuiverkamer		Cycloon	Cycloon	Cycloon	Scott	Scott
Matrix		Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Afvalwater
Zuurconcei	ntratio	2% HNO	2% HNO	12% HCl/	12% HCl /	12% HCl/
Zuurconcer	littatie	2% IIINO ₃	2% IIINO ₃	4% HNO ₃	4% HNO ₃	4% HNO ₃
Element	Golflengte*	AG (µg/l)	AG (µg/l)	AG (µg/l)	AG (µg/l)	AG (µg/l)
	(nm)					
Ni	232.003		1.92	1.63	1.66	1.39
Ni	221.647		1.17	1.02	1.35	2.46
Ni	231.604	0.62	1.00	0.80	1.03	1.35
Pb	220.353	1.80	4.45	4.57	10.7	4.33
Pb	216.999	3.20	10.8	10.3	11.2	7.22
Sb	206.833	1.60	3.32	2.84	4.40	2.45
Sb	217.581	2.80	3.61	3.78	34.7	15.2
Sc	361.384				0.05	0.16
Sc	357.253				0.18	0.22
Se	196.026	3.30	3.70	4.11	9.87	6.34
Sn	189.933	0.44	8.74	6.75	1.64	1.72
Sn	283.999	5.80	8.75	8.86	4.49	5.82
Sr	407.771	0.25	0.26	0.24		
Ti	337.280	0.20			0.10	0.79
Ti	334.941	0.10	0.64	0.58	0.06	0.54
Ti	336.121	0.08	0.43	0.51	0.11	0.42
Tl	190.800	1.00	5.85	4.43	5.59	2.13
Tl	276.787	3.30	4.48	28	8.28	7.48
V	292.402	0.14	1.31	1.04	0.31	0.33
V	309.311	0.18	0.74	0.73	0.66	0.52
Zn	213.856	1.30	0.53	0.41	1.02	1.08
Zn	202.548	1.40	1.06	0.60	0.99	2.19

golflengte in vet: voorkeurslijnen

8.2 Validatiegegevens hydride – ICP-AES

De bepaling van As, Se en Sb met hydridegeneratie en bepaling met atomaire absorptie spectrometrie is beschreven in internationale standaardmethoden (zie paragraaf 6). Concentraties van 1 μ g/l van deze elementen kunnen bepaald worden met deze techniek. De huidige technieken bieden eveneens de mogelijkheid om deze elementen met hydridegeneratie te bepalen, gekoppeld aan ICP-AES. Om een beeld te verkrijgen van de mogelijkheden van deze configuratie werden een aantal testen uitgevoerd in het VITO laboratorium. Voor de hydridevorming werd natriumboorhydride gebruikt bij de bepaling van As, Se en Sb. Als prereductans werd voor de bepaling van As en Sb een oplossing van kaliumjodie/ascorbinezuur gebruikt, voor de bepaling van Se werd een prereductie met HCl uitgevoerd.

Instrumentatie en instellingen

De hydridegenerator (hydride kit IRIS Intrepid series) werd gekoppeld aan het ICP-AES systeem (Thermo, IRIS Advantage). De kit bestaat uit twee aanvoerleidingen, een monsteraanvoerleiding en een NaBH₄ leiding, die via een Y-connector en de peristaltische

pomp naar een reactiebuis worden geleid. Hierop is het Ar verstuivingsgas aangesloten om de hydriden naar het plasma te leiden. De reactiebuis is aan de onderzijde via een waterslot verbonden met een vloeistof-gas scheider. Deze vloeistof-gas scheider heeft aan de bovenzijde een uitgang naar de afzuiging en aan de onderzijde een afvoer naar het afvalvat. Bij de huidige configuratie werd een manuele monsterneming uitgevoerd (geen gebruik van monsterwisselaar).

Volgende instrumentinstellingen van de ICP-AES werden gebruikt voor de metingen: Axiale meting RF power: 1350 Watt Auxiliary flow: 0.5 l/min Nebulizer gas: 0.85 – 0.9 l/min (afleesbaar op hydridekit, geregeld via ICP-AES) Pompsnelheid: 160 rpm Spoeltijd: 160 sec

Men kan de verscheidene elementen op verschillende golflengten meten. In onderstaande tabel staan de verschillende gebruikte golflengten vermeld met telkens de gevoeligste bovenaan.

Element	Golflengte (nm)
Arseen	193.759
	228.802
	189.042
	197.262
Antimoon	206.833
	217.581
Seleen	196.090
	203.985

Oplossingen

1.5 % Natriumboorhydride oplossing

De oplossing wordt telkens voor gebruik vers aangemaakt.

Breng in een maatkolf van 500 ml 8 pellets natriumhydroxyde en voeg een 50-tal ml water toe, voeg vervolgens 7.5g natriumboorhydride toe en leng aan tot de maatstreep.

Homogeniseer de oplossing en breng dadelijk over naar een een open recipiënt zodat het onstane waterstofgas kan ontsnappen. Best wordt deze oplossing tijdens de meting geroerd zodat het ontstane waterstof gas permanent kan ontwijken en bijgevolg minder storing op het plasma kan geven. Een oplossing hoger dan 2% gaat het plasma te sterk destabiliseren, vanaf 1.5% kan men ook As(V) meten zonder voorafgaande prereductie. Om explosies te vermijden dienen de restanten van deze oplossing afgebroken te worden met druppels zoutzuur tot de gasvorming stopt.

Zoutzuuroplossing 10% :

Breng 50 ml zoutzuur (HCl suprapur 30%, d=1.15) in een maatkolf van 500ml en leng aan tot de maatstreep.

Kaliumjodide-ascorbinezuur oplossing : 5%

Los 5 g kaliumjodide en 5g ascorbine zuur op in 100 ml water.

(de hoeveelheid wordt best aangepast aan het aantal te behandelen monsters)

Deze oplossing dient telkens voor gebruik aangemaakt te worden daar het reactievermogen van de oplossing afneemt met de tijd.

Voorbehandeling van de monsters

Het voorbehandelen van de monsters is noodzakelijk om de analieten vrij te zetten uit de eventueel aanwezige organische verbindingen.

Ontsluiting

50ml monster wordt in een rondbodemkolf van 250 ml gebracht. Hieraan wordt 12 ml zoutzuur en 4 ml salpeterzuur toegevoegd. De rondbodemkolf wordt onmiddellijk met de bolkoeler verbonden waarop reeds het absorptievat gevuld met 10ml water is geplaatst. Deze oplossing wordt gedurende 2,5 uur verwarmd. Tijdens deze ontsluiting worden de elementen uit hun organische verbindingen vrijgezet.

Pre-reductie van seleen(VI)

Seleen(VI) dient nog verder gereduceerd te worden door na de ontsluiting 20ml 30% HCl (via de bolkoeler) toe te voegen en gedurende minimum 30 min te verwarmen. Na afkoelen wordt de inhoud van het absorptievat via de bolkoeler bij het monster gebracht. De inhoud van de kolf wordt vervolgens overgebracht naar een maatkolf van 100 ml, de rondbodem kolf wordt nog nagespoeld met een weinig water dat eveneens in de maatkolf wordt gebracht, alvorens aan te lengen tot de maatstreep.

Pre-reductie van arseen(V) en antimoon(V)

Aan 25 ml oplossing bekomen na ontsluiting (met of zonder de pre-reductie stap voor seleen) wordt 2.5 ml van de pre-reductie (KI/ascorbine zuur) oplossing toegevoegd. De oplossing wordt gemengd en men laat ze gedurende minimaal 2 uur en maximaal 24 uur staan alvorens te meten. (Men dient wel rekening te houden met de verdunning die ontstaat tijdens deze stap - factor 1.1)

Bepalen van aantoonbaarheidsgrenzen (AG) onder herhaalbaarheidscondities

Kalibratielijnen werden opgesteld in 10% HCl gebruikmakend van As(III), Sb(III) en Se(IV) standaarden en met een concentratie van 0 - 5 -10 - 20 μ g/l. Voor het bepalen van de aantoonbaarheidsgrens werden standaarden van 0.5 en 1 μ g/l 10 maal na elkaar onder herhaalbaarheid gemeten. De aantoonbaarheidsgrens werd berekend als 3 maal de standaarddeviatie van de 10 metingen. De resultaten voor de verschillende elementen bij de verschillende golflengten zijn weergegeven in Tabel 15.

µg/l	As 189.042	As 193.759	As 197.262	As 228.812	Se 196.090	Se 203.985	Se 203.985	Sb 206.833	Sb 217.581
	11111	11111	11(1)	11111	11111	ПП	11111	11111	11111
<x>=</x>	1,057	1,070	1,065	1,006	1,039	0,570	1,010	1,098	0,972
S=	0,040	0,043	0,067	0,082	0,185	0,314	0,405	0,108	0,062
cv%=	3,808	3,978	6,290	8,166	17,841	55,110	40,089	9,825	6,374
AG	0,121	0,128	0,201	0,246	0,556	0,943	1,214	0,324	0,186
BG	0,242	0,255	0,402	0,493	1,113	1,886	2,428	0,647	0,372
<x>=</x>	0,510	0,502	0,510	0,468	0,214	-0,311	0,026	0,521	0,394
S=	0,043	0,032	0,086	0,068	0,057	0,267	0,327	0,049	0,088
cv%=	8,420	6,299	16,817	14,472	26,814	-85,845	1276,664	9,431	22,270
AG	0,129	0,095	0,257	0,203	0,172	0,801	0,981	0,147	0,263
BG	0,258	0,190	0,515	0,407	0,345	1,602	1,962	0,295	0,526

Tabel 15: Aantoonbaarheidsgrenzen voor As, Se en Sb met hydride-ICP-AES

De standaard van 1 μ g/l As, Se en Sb wordt juist gemeten en AG van resp. 0.1, 0.6 en 0.3 μ g/l worden bekomen. De standaard van 0.5 μ g/l As en Sb wordt juist gemeten met AG van resp. 0.1 en 0.15 μ g/l. De standaard van 0.5 μ g/l Se wordt sterk onderschat (gemiddelde meetwaarde 0.2 μ g/l). Bijgevolg wordt de 0.5 μ g/l Se standaard niet gebruikt voor het berekenen van de AG.

Opstellen kalibratielijnen

Verschillende types van ijkingen werden met elkaar vergeleken. In de eerste plaats werd voor As, Se en Sb kalibratielijnen opgesteld gebruikmakend van As(III), Sb(III) en Se(IV) standaarden in 10% HCl en met een concentratie van 0 - 5 -10 - 20 μ g/l. Daarnaast werd er geijkt met 0 en 20 μ g/l standaard. Hermetingen van de ijkstandaarden met beide curven resulteerden in vergelijkbare resultaten. Voor de verdere experimenten werd steeds geijkt met de blanco en de hoogste standaard en werden de 5 en 10 μ g/l standaarden als controle van de ijking gebruikt.

Bepaling van arseen met diverse valenties

Testen werden uitgevoerd waarbij de rendementen werden nagegaan indien oplossingen van arseen met diverse valentiegraden werden gemeten, al dan niet met prereductie. Volgende oplossingen werden aangemaakt en geanalyseerd:

- $10 \,\mu g/l \,As(V)$ zonder pre-reductie
- $10 \mu g/l As(V)$ met pre-reductie met KI/ascorbinezuuroplossing
- 10 μg/l As(III) met pre-reductie met KI/ascorbinezuuroplossing (controle naar mogelijke verliezen bij de pre-reductie)

Rendementen (%)	As 189.042 nm	As 193.759 nm	As 197.262 nm	As 228.812 nm
10 µg/l As(V) zonder prereductie	91 %	92 %	93 %	93 %
10 µg/l As(V) met prereductie	92 %	91 %	92 %	94 %
10 µg/l As(III) met prereductie	97 %	98 %	98 %	99 %

Uit deze resultaten kan men afleiden dat voor As(V) het niet nodig is om een pre-reductie uit te voeren. Het gebruik van een hoge natriumboorhydride concentratie (1.5 %) voor de hydridevorming is in staat om alle arseenvormen kwantitatief om te zetten in de overeenkomstige hydridevorm. De testen tonen ook aan dat de bepaling van As(III) geen hinder ondervindt van de pre-reductie, er werd geen invloed op het meetsigaal gedetecteerd.

Naast de efficiëntie van de hydridevorming werd ook de stabiliteit van de gereduceerde oplossing gecontroleerd. Volgende oplossingen werden aangemaakt:

- $10 \,\mu g/l \,As(V)$ zonder pre-reductie
- mengsel van $10 \mu g/l As(V)$ en $10 \mu g/l As(III)$ zonder pre-reductie
- 10 μg/l As(III) met pre-reductie met KI/ascorbinezuuroplossing (controle naar mogelijke verliezen bij de prereductie)
- 10 µg/l As(V) met pre-reductie met KI/ascorbinezuuroplossing
- 10 μg/l As(V) met pre-reductie waarbij KI/ascorbinezuur niet als oplossing werd toegevoegd, maar als vast product en hydroxylammoniumchloride wordt als katalysator toegevoegd.

Werkwijze (volgens NEN 6632): Aan 50 ml oplossing 0.25 g oplossing toevoegen, homogeniseren en $\frac{1}{2}$ uur wachten. Daarna 0.25 g ascorbinezuur en 0.5 g kaliumjodide toevoegen. Na homogenisatie en 5 uur reactietijd werd de oplossing geanalyseerd.

Alle oplossingen werden enerzijds op dag 1 (t=0) geanalyseerd en op dag 2 (t<24 u). De resultaten (rendementen) zijn weergegeven in Tabel 16.

Rendementen (%)	As	As	As	As
	189.042 nm	193.759 nm	197.262 nm	228.812 nm
10 μg/l As(V)	t=0 : 93 %	t=0 : 93 %	t=0 : 96 %	t=0 : 97 %
zonder prereductie	t<24u: 88 %	t<24u: 88 %	t<24u: 104 %	t<24u: 95 %
$10 \mu g/l As(V) + 10 \mu g/l As(III)$ zonder prereductie	t=0 : 99 %	t=0 : 99%	t=0 : 100%	t=0 : 105%
	t<24u: 92 %	t<24u: 94 %	t<24u: 112 %	t<24u: 102 %
10 μg/l As(III) met prereductie	t=0:97 % (n=3)	t=0:98 % (n=3)	t=0:98 % (n=3)	t=0:102 % (n=3)
	t<24u:90 % (n=3)	t<24u:91 % (n=3)	t<24u:110 % (n=3)	t<24u:100 % (n=3)
10 μg/l As(V) met	t=0:94 % (n=3)	t=0:94 % (n=3)	t=0:95 % (n=3)	t=0:99% (n=3)
prereductie	t<24u:91 % (n=3)	t<24u:91 % (n=3)	t<24u:110 % (n=3)	t<24u:100% (n=3)
10 μg/l As(V) met	t=0:108 % (n=3)	t=0:112 % (n=3)	t=0:109% (n=3)	t=0:114 % (n=3)
vaste prereductie	t<24u:103 % (n=3)	t<24u:107 % (n=3)	t<24u:125% (n=3)	t<24u:113 % (n=3)

Tabel 16: Rendementen voor As na prereductie en hydridegeneratie i.f.v. tijd

Deze resultaten bevestigen nogmaals dat een pre-reductie voor arseen geen vereiste is indien 1.5% natriumboorhydride oplossing wordt gebruikt. De bekomen rendementen op dag 2 liggen voor As (189.042 nm en 193.759 nm) lager dan deze van de oplossingen geanalysserd op dag 1, echter is deze daling niet significant.

Bepaling van arseen, seleen en antimoon met diverse valenties

In het volgende experiment werden van de elementen As, Se en Sb de hydride efficiëntiegraad van de diverse valenties nagegaan waarbij de verschillende voorbehandelingsstappen werden toegepast.

Werkwijze: Aan 50 ml water werd 10 μ g/l As(V), 10 μ g/l Se(VI) en 13.5 μ g/l Sb(V) gebracht. In een tweede kolf werd in 50 ml water 10 μ g/l As(III), 10 μ g/l Se(IV) en 10 μ g/l Sb(III) gebracht. Hieraan werd 12 ml HCl suprapur en 4ml HNO₃ ultrapur toegevoegd. De kolf werd dadelijk op de bolkoeler aangesloten. Deze oplossingen werden gedurende 2.5 uur gekookt. Daarna werd er 20 ml HCl suprapur extra toegevoegd via de koeler om Se te pre-reduceren en werd er nog eens 30 min verwarmd. De inhoud van het absorptievat werd via de koeler bij de rest van het monster gebracht. Na afkoelen werd de inhoud van de kolf overgebracht in een maatkolfje van 100 ml. De rondbodem kolf werd nog nagespoeld met een zeer kleine hoeveelheid water. De maatkolf werd aangelengd tot de maatstreep. De resulterende oplossing werd direct gemeten om het seleen gehalte te bepalen.

Bij 25 ml van deze resulterende oplossing werd telkens 2.5 ml van de vers bereide reductie (KI/ascorbinezuur) oplossing gebracht en gehomogeniseerd. De resulterende oplossing werd na 1 uur en 2 uur wachten gemeten.

Er werd tevens een Sb(V) en een Se(VI) oplossing meegemeten die geen pre-reduktie hebben ondergaan.

De analyseresultaten voor As, Se en Sb na pre-reductie en hydridegeneratie is weergegeven in Tabel 17.

Uit deze resultaten kan afgeleid worden dat zonder pre-reductie Se(VI) en Sb(V) niet kwantitatief gemeten kunnen worden. Rendementen van resp. 6% en 69% worden bekomen.

Na aqua regia destructie en pre-reductie met HCl voor de seleen bepaling worden goede rendementen bekomen, zowel voor Se(VI) (111%) als voor Se(IV) (100%). Ook de bepaling van arseen (zowel III als V vorm) in deze oplossingen levert goede rendementen op. Voor Sb daarentegen worden rendementen bekomen van slechts 50%, wat aanduidt dat een bijkomende pre-reductie met KI/ascorbinezuur noodzakelijk is. Opmerkelijk is ook dat tijdens de destructie de Sb(III) vorm werd geoxideerd en bijgevolg onvolledig wordt teruggevonden.

Bijkomende pre-reductie met KI/ascorbinezuur voor de bepaling van As en voornamelijk voor Sb werd uitgevoerd. Zowel reactietijden van 1 uur als van 2 uur leveren goede rendementen op voor As (92 – 101%, onafh. van de valentiegraad) en voor Sb (101 - 109%, onafh. van de valentiegraad). Voor Se daarentegen dalen de rendementen tot beneden 50% wat kan worden toegeschreven aan de verdere reductie van Se(VI) tot Se(IV) tot Se(0).

Rendementen (%)		As 189.042 nm	As 193.759 nm	Se 196.090 nm	Sb 206.833 nm	Sb 217,581 nm
10 μg/l Se(VI)	zonder pre-reductie	-	-	6%	-	-
10 μg/l destructie As(V), Sb(V), Se(VI)	direct na aanlengen Seleen meting	99%	99%	- 111%	50%	48%
10 μg/l destructie As(III), Sb(III), Se(IV)	direct na aanlengen Seleen meting	89%	91%	100%	51%	52%
10 μg/l destructie As(V), Sb(V), Se(VI)	na 1 u prereductie As en Sb	99%	100%	52%	101%	102%
10 μg/l destructie As(III), Sb(III), Se(IV)	na 1 u prereductie As en Sb	93%	94%	39%	109%	109%
10 µg/l destructie As(V), Sb(V), Se(VI)	na 2 u prereductie As en Sb	101%	100%	47%	104%	105%
10 μg/l destructie As(III), Sb(III), Se(IV)	na 2 u prereductie As en Sb	92%	93%	30%	109%	108%

 Tabel 17: Rendementen voor As, Se en Sb
 na prereductie en hydridegeneratie

Besluit:

- As bepaling: geen pre-reductie noodzakelijk bij gebruik van 1.5% natriumboorhydride oplossing
- Se bepaling: pre-reductie met HCl noodzakelijk
- Sb bepaling: pre-reductie met KI/ascorbine oplossing is noodzakelijk

Bepalen van aantoonbaarheidsgrenzen na ontsluiting en pre-reductie

Aantoonbaarheidsgrenzen werden bepaald op een oplossing bestaande uit 1 μ g/l As(V), 2 μ g/l Se(VI) en 1.4 μ g/l Sb(V). Deze oplossing werd ontsloten met HNO₃:HCl en geprereduceerd met HCl voor de seleen metingen. Voor de bepaling van As en Sb werd een pre-reductie met KI/ascorbinezuur uitgevoerd. De verschillende oplossingen werden 10 maal gemeten onder herhaalbaarheidscondities en de volgende aantoonbaarheids- (3 x stdev) en bepalingsgrenzen (6 x stdev) werden bekomen (Tabel 18). Gezien de oplossingen werden gedestrueerd en bijgevolg verdund werden met een factor 2, zijn de metingen uitgevoerd op de helft van het bovenvermelde concentratieniveau.

Rekening houdend met de verdunning bij toepassing van de ontsluiting en de pre-reductie worden bepalingsgrenzen bekomen voor As van $0.5 \mu g/l$, voor Se en Sb van $1 \mu g/l$.

	Aantoonbaarheidsgrens	Bepalingsgrens
	μg/l	μg/l
As 189.042 nm	0.13	0.26
As 193.759 nm	0.22	0.44
Se 196.090 nm	0.42	0.84
Sb 206.833 nm	0.31	0.62
Sb 217.581 nm	0.48	0.96

Tabel 18: Aantoonbaarheidsgrenzen voor As, Se en Sb na ontsluiting, pre-reductie en hydridegeneratie

Analyseresultaten van Sb in afvalwater

Vergelijkende Sb metingen werden uitgevoerd op afvalwaters afkomstig van de textielindustrie. De afvalwaters werden gedestrueerd met aqua regia. Van de gedestrueerde oplossingen werd een deelmonster genomen voor een rechtstreekse ICP-AES analysen. De bekomen resultaten werden met de interne standaard gecorrigeerd. Daarnaast werd een deelmonster genomen dat werd geprereduceerd met KI/ascorbinezuur mengsel en geanalyseerd met hydride-ICP-AES. De vergelijkende Sb analyseresultaten zijn weergeven in Tabel 19. De resultaten zijn in goede overeenkomst.

	ICP-AES	Hvdridre ICP-AES		ICP-AES	Hvdridre ICP-AES
	206.833 nm	206.833 nm		206.833 nm	206.833 nm
	µg/l	µg/l		µg/l	µg/l
20056450	46	49	20056468	23	27
20056455	35	40	20056469	<20	7,0
20056456	<20	11	20056470	55	63
20056457	<20	24	20056473	<20	10
20056458	<20	2,1	20056476	<20	2,1
20056459	58	58	20056477	<20	3,0
20056460	25	32	20056480	<20	14
20056461	<20	1,8	20056482	<20	2,1
20056463	<20	1,7	20056483	<20	2,9
20056464	42	45	20056484	<20	8,6
20056465	<20	1,6	20056485	<20	0,85
20056467	<20	8,7			

Tabel 19: Vergelijkende Sb resultaten van afvalwaters met ICP-AES en hydride-ICP-AES

Aan een 4-tal afvalwaters werd na de destructie en voor de pre-reductie Sb(V) gedopeerd. Van deze afvalwaters werd een meting uitgevoerd van de oorspronkelijke monsters en na dopering met hydride-ICP-AES. De bekomen rendementen, weergegeven in Tabel 20, zijn aanvaardbaar.

 Tabel 20: Sb resultaten (hydride-ICP-AES) van gedopeerde afvalwaters

	Sb(V)		Monster+	
	spike	Monster	Sb spike	Rend.
	µg/l	µg/l	µg/l	%
20056473	13,5	20,1	33,1	96
20056479	13,5	17,8	30,8	96
20056481	13,5	14,7	27,9	98
20056475	13,5	14,6	26,3	87

8.3 Validatiegegevens ultrasoon – ICP-AES

Validatiegegevens bepaald met ultrasoon ICP-AES werden ter beschikking gesteld door VMM. De aantoonbaarheidsgrenzen (AG) werden bepaald op oppervlaktewaters waarbij herhaalbaarheidsmetingen werden uitgevoerd en de AG werd berekend als 3.3 maal de standaarddeviatie van deze metingen.

De oppervlaktewaters werden gedestrueerd met HNO_3 . Na destructie werd 250 μ l H_2O_2 toegevoegd aan 50 ml monster als pre-oxidatie.

De analysen werden uitgevoerd met een Optima 4300 uitgerust met een CETAC ultrasoonverstuiver. Bij de metingen werd gebruik gemaakt van de axiale kijkrichting. Matrix matching standaarden werden gebruikt voor de kalibratie. Hiervoor werd 12.5 g CaCO₃ en 11.5 g NaCO₃ opgelost in 100 ml water. Als blanco werd een oplossing aangemaakt bestaande uit 5 ml HNO₃, 5 ml H₂O₂, 2.5 ml CaCO₃-oplossing en 2.5 ml NaCO₃-oplossing aangelengd tot 1 liter.

In Tabel 21 zijn de aantoonbaarheidsgrenzen weergegeven van diverse metalen bepaald met ultrasoon ICP-AES.

Element	Golflengte	AG	Element	Golflengte	AG
	(nm)	(µg/l)		(nm)	(µg/l)
Ag	328.068	0.3	Pb	220.353	0.6
As	193.696	2	Sb	206.833	2
Ba	455.403	1	Se	196.026	2
Ca	317.933	1100	Те	214.281	1
Cd	214.438	0.1	Ti	334.941	1
Со	228.616	0.5	V	292.402	0.3
Cr	205.552	0.3	Zn	213.856	2
Ni	231.604	0.3			

Tabel 21: Aantoonbaarheidsgrenzen (AG) van metalen bepaald met ultrasoon ICP-AES

8.4 Besluit experimentele validatiegegevens

Uit de bekomen validatiegegevens kan afgeleid worden dat voor de bepaling van As, Cd, Sb en Se in oppervlakte- en/of afvalwater het gebruik van ICP-AES met de klassieke verstuivers ontoereikend kan zijn voor toetsing van de normwaarden.

Voor de bepaling van As, Sb en Se kunnen verlaagde aantoonbaarheidsgrenzen bekomen worden door gebruik te maken van de hydridegeneratietechniek. Hierbij dient het monster gedestrueerd te woren om alle organoverbindingen af te breken. Het gedestrueerde monster moet geprereduceerd worden met HCl voor de bepaling van seleen. Op dit monster kan een verdere pre-reductie met KI/ascorbinezuur uitgevoerd worden voor de bepaling van As en Sb. Schematische weergave:



Voor toetsing van de basismilieukwaliteitsnorm voor Cd in oppervlaktewater kan ICP-MS ingezet worden of ICP-AES met ultrasoongeneratie. Deze laatste kan ook aangewend worden om lage gehalten aan As, Se en Sb te meten. Echter dient hier ook een voorafgaandelijke behandeling van het monster uitgevoerd te worden omdat voor een kwantitatieve meting As, Sb en Se in hun hoogste oxidatievorm moeten aanwezig zijn. Indien deze elementen als As(III), Sb(III) of Se(IV) aanwezig zijn, worden onvolledige rendementen bekomen. Dit geldt zowel voor de te analyseren monsters als de gebruikte standaardoplossingen.

9 PRESTATIEKENMERKEN PER ELEMENT

9.1 Aluminium

9.1.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

Element	Materiaal recipiënt ⁽¹⁾	Typische hoeveelheid monster	Conservering	Max. aanbevolen bewaartijd voor analyse na conservering	Opmerkingen
Al	P, G of BG (zuur gespoeld)	100 ml	Aanzuren met HNO_3 tot pH 1 à 2	1 maand	

⁽¹⁾P: plastic, G: glas, BG: borosilicaat glas

9.1.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. Deze interferenties onderscheiden zich in spectrale en matrix interferenties. In Tabel 22 is een overzicht gegeven van de mogelijke interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van Al in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

Tabel 22: Interferenties voor het element Al
--

Normathodo an	Interformatio
Normmethode en	Interjerentie
techniek	
EN ISO 11885:1997	167.080 nm: Radiaal: Fe
ICP-AES	308.215 nm: Radiaal: Mn, V, Fe
	396.152 nm: Radiaal: Mo, Cu
ISO/DIS 11885:2005	167.080 nm: Radiaal: Fe – Axiaal Fe, Pb
ICP-AES	308.215 nm: Radiaal: OH, Mn, V, Fe – Axiaal: Mn, OH, V
	396.152 nm: Radiaal: Mo, Cu – Axiaal: Fe, Mo, Zr
EN ISO 17294-2:2004	Geen specificaties
ICP-MS	
EN ISO 12020:2000	[SO ₄ , Cl, PO ₄ , Na, K, Mg, Ca, Fe, Ni, Co, Pb] > 10000 mg/l
AAS - vlam	[Cd, F]> 3000 mg/l
	Silicaat > 200 mg/l
	Ti > 1000 mg/l
	Fluoroboraat > 2000 mg/l
	Totaal zoutgehalte < 15 g/l of electr. geleidbaarheid < 2000 mS/m
EN ISO 12020:2000	[Fe, Cu, Ni, Co, Cd, Pb, tetrafluoroboraat, silicaat] > 100 mg/l
AAS - ET	$[Na, K, Ca, Cl, SO_4, PO_4, acetaat] > 1000 mg/l$
	F, zelfs bij lage concentraties. Tot 50 µg/l F kan dit gecompenseerd worden
	door 10 µl zwavelzuur toe te voegen
EN ISO 15586:2003	Hoge chloride concentraties
AAS -ET	-

9.1.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 23 wordt voor het element Al de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/	Validatiegeg	evens ⁽²⁾
		werkgebied		
EN ISO 11885:1997	ICP-AES	Radiaal:		
		167.080 nm: $40 \mu g/l^{(1)}$		
		308.215 nm: 100 µg/l ⁽¹⁾		
		396.152 nm: 100 µg/l ⁽¹⁾		
ISO/DIS 11885:2005	ICP-AES	Axiaal:		
		167.080 nm: 3 μg/l ⁽¹⁾		
		308.215 nm: 26 µg/l ⁽¹⁾		
		396.152 nm: 1 µg/l ⁽¹⁾		
EN ISO 17294-2:2004	ICP-MS	²⁷ Al : 5 µg/l		
EN ISO 15586:2003	AAS - ET	Optimaal werkgebied:	SL: $C = 5 \mu g/l$	$CV_{R} = 44.3 \%$
		6 tot 60 µg/l		%rec. = 117 %
		AG: 1 µg/l	SH: C = $45 \mu g/l$	$CV_{R} = 16.4 \%$
		(20µl volume)		%rec. = 86 %
			FWL: $x = 170 \mu g/l$	$CV_{R} = 46.2 \%$
			FWH: $x = 193 \mu g/l$	$CV_{R} = 44.0 \%$
			WW: $x = 147 \ \mu g/l$	$CV_{R} = 40.3 \%$
EN ISO 12020:2000	AAS – vlam	Werkgebied:	Drinkwater:	
		5 tot 100 mg/l	x= 9.78 µg/l	$CV_{R} = 1.6 \%$
			Rivierwater:	
			$x = 47.29 \ \mu g/l$	$CV_{R} = 1.0 \%$
EN ISO 12020:2000	AAS – ET	Werkgebied:	Rivierwater:	
		10 tot 100 µg/l	$x = 11.3 \ \mu g/l$	$CV_{R} = 8.3 \%$
		(20 ul volume)	Industr. afvalwater:	
			$x = 51.5 \ \mu g/l$	$CV_{R} = 8.1 \%$

 Tabel 23: Prestatiekenmerken voor het element Al

(1) typische instrumentele aantoonbaarheidsgrenzen gebruik makend van een conventionele pneumatische verstuiver.

(2) Validatiegegevens (X: gemiddelde, C: theoretische concentratie, CV_R: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt, SL: synthetische oplossing met lage concentratie, SH: synthetische oplossing met hoge concentratie, FWL: zuiver water met lage concentratie, FWH: zuiver water met hoge concentratie, WW: afvalwater gedestrueerd door de deelnemers)

9.2 Antimoon

9.2.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

Element	Materiaal recipiënt ⁽¹⁾	Typische hoeveelheid monster	Conservering	Max. aanbevolen bewaartijd voor analyse na conservering	Opmerkingen
Sb	P of G	100 ml	Aanzuren	1 maand	HCl gebruiken

(zuur gespoeld)	met HCl of	bij toepassing
	HNO ₃ tot pH	van de hydride
	1 à 2	techniek

⁽¹⁾P: plastic, G: glas

9.2.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. Deze interferenties onderscheiden zich in spectrale en matrix interferenties. In Tabel 24 is een overzicht gegeven van de mogelijke interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van Sb in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

Tabel 24: Interferenties vo	or het element Sb
------------------------------------	-------------------

Normmethode en	Interferentie
techniek	
EN ISO 11885:1997	206.833 nm: Radiaal: Cr, Mg, Co, Mn
ICP-AES	
ISO/DIS 11885:2005	206.833 nm: Radiaal: Cr, Mg, Co, Mn – Axiaal: Cr, Fe
ICP-AES	217.582 nm: Axiaal: Pb, Fe
EN ISO 17294-2:2004	123 Sb: Te ⁺
ICP-MS	
EN ISO 15586:2003	Hoge chloride concentraties
AAS -ET	
ASTM D 3697-02	Omdat stibine wordt vrijgezet uit het originele monster, zijn interferenties in
Hydride vlam-AAS	de vlam minimaal.

9.2.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 25 wordt voor het element Sb de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/	Validatiegegevens ⁽²⁾
		werkgebied	
EN ISO 11885:1997	ICP-AES	Radiaal:	
		206.833 nm: 100 µg/l ⁽¹⁾	
		217.581 nm: 100 µg/l ⁽¹⁾	
ISO/DIS 11885:2005	ICP-AES	Axiaal:	
		206.833 nm: 4 µg/l ⁽¹⁾	
		217.581 nm: 18 μ g/l ⁽¹⁾	
EN ISO 17294-2:2004	ICP-MS	121 Sb : 0.2 µg/l	Aqua regia destructieoplossing:
		123 Sb : 0.2 µg/l	$x = 170 \mu g/l$ $CV_R = 7.4 \%$
		$50.0.2 \mu g/1$	Synthetische standaard:
			$C = 114 \mu g/l$ $CV_R = 9.8 \%$
			% rec = 99.9 %
EN ISO 15586:2003	AAS - ET	Optimaal werkgebied:	SL: $C = 8 \mu g/l$ $CV_R = 17.9 \%$
		10 tot 100 µg/l	% rec. = 92 %
		AG: 1 µg/l	SH: $C = 72 \ \mu g/l$ $CV_R = 13.8 \ \%$

 Tabel 25: Prestatiekenmerken voor het element Sb

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/ werkgebied	Validatiege	gevens ⁽²⁾
		(20µ1 volume)		% rec. = 93 %
			FWL: $x = 5.78 \mu g/l$	$CV_{R} = 21.2 \%$
			FWH: $x = 52.7 \mu g/l$	$CV_{R} = 6.6 \%$
ASTM D 3697-02	Hydride	Werkgebied:	Spiked standard 1:	
	vlam-AAS	1 tot 15 ug/l	$C = 3.0 \mu g/l$	%rec. = 105 %
		1 τοτ 15 μg/1		$CV_{R} = 29 \%$
			$C = 7.0 \mu g/l$	%rec. = 92 %
				$CV_{R} = 14 \%$
			$C = 12.0 \mu g/l$	%rec. = 93 %
				$CV_{R} = 15 \%$
			Spiked standard 2:	
			$C = 3.0 \mu g/l$	%rec. = 92 %
				$CV_{R} = 24 \%$
			$C = 7.0 \mu g/l$	%rec. = 86 %
				$CV_{R} = 20 \%$
			$C = 12.0 \mu g/l$	%rec. = 89 %
				$CV_{R} = 16 \%$

(1) typische instrumentele aantoonbaarheidsgrenzen gebruik makend van een conventionele pneumatische verstuiver.

9.3 Arseen

9.3.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

Element	Materiaal recipiënt ⁽¹⁾	Typische hoeveelheid monster	Conservering	Max. aanbevolen bewaartijd voor analyse na conservering	Opmerkingen
As	P of G (zuur gespoeld)	500 ml	Aanzuren met HCl of HNO ₃ tot pH $1 \ge 2$	1 maand	HCl gebruiken bij toepassing van de hydride techniek

⁽¹⁾P: plastic, G: glas

9.3.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. Deze interferenties onderscheiden zich in spectrale en matrix interferenties. In Tabel 26 is een overzicht gegeven van de mogelijke interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van As in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

⁽²⁾ Validatiegegevens (X: gemiddelde, C: theoretische concentratie, CV_R: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt, % rec.: % recovery, SL: synthetische oplossing met lage concentratie, SH: synthetische oplossing met hoge concentratie, FWL: zuiver water met lage concentratie, FWH: zuiver water met hoge concentratie, WW: afvalwater gedestrueerd door de deelnemers)

Normmethode en techniek	Interferentie
EN ISO 11885:1997	189.042 nm: Radiaal: Al
ICP-AES	193.696 nm: Radiaal: Fe, Al
	197.197 nm: Radiaal: Fe, Al
ISO/DIS 11885: 2005	189.042 nm: Radiaal: Al – Axiaal: Fe, Ti, Cr
ICP-AES	193.696 nm: Radiaal: Fe, Al – Axiaal: Co, Fe, V, W
	197.197 nm: Radiaal: Fe, Al – Axiaal: Co, Ti, Pb
EN ISO 17294-2:2004	ArCl, CaCl
ICP-MS	
EN ISO 15586:2003	Hoge chloride concentraties
AAS -ET	
EN ISO 11969:1996	Organische materialen storen: afbreken door een voorafgaandelijke
Hydride vlam-AAS	destructie met H_2SO_4 en H_2O_2 .
-	Bij een concentratie van 1 μ g/l As interfereert: Cu > 2.0 mg/l Sh > 0.2 mg/l Se > 0.05 mg/l NO ₂ > 100 mg/l
EN ISO 17294-2:2004 ICP-MS EN ISO 15586:2003 AAS -ET EN ISO 11969:1996 Hydride vlam-AAS	$\label{eq:arcl} \begin{array}{l} \mbox{ArCl, CaCl} \\ \mbox{Hoge chloride concentraties} \\ \mbox{Organische materialen storen: afbreken door een voorafgaandelijke} \\ \mbox{destructie met H_2SO_4 en H_2O_2.} \\ \mbox{Bij een concentratie van 1 $\mu g/l$ As interfereert: \\ \mbox{Cu} > 2.0 $m g/l$, $B > 0.2 $m g/l$, $S = 0.05 $m g/l$, $NO_3 > 100 $m g/l$ \\ \end{array}$

Tabel 26: Interferenties voor het element As

9.3.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 27 wordt voor het element As de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/	Validatiegegevens ⁽²⁾
		werkgebied	
EN ISO 11885:1997	ICP-AES	Radiaal:	
		189.042 nm: 80 µg/1 ⁽¹⁾	
		193.696 nm: 100 µg/l ⁽¹⁾	
		197.197 nm: 100 µg/l ⁽¹⁾	
ISO/DIS 11885: 2005	ICP-AES	Axiaal:	
		189.042 nm: 22 μ g/l ⁽¹⁾	
		193.696 nm: 11 μg/l ⁽¹⁾	
		197.197 nm: 51 µg/l ⁽¹⁾	
EN ISO 17294-2:2004	ICP-MS	75 As : 1 µg/l	Oppervlaktewater:
		10	$x = 6.9 \ \mu g/l$ $CV_R = 13.8 \%$
			Aqua regia destructieoplossing:
			$x = 20.1 \ \mu g/l$ $CV_R = 21.7 \%$
			Synthetische standaard:
			$C = 192 \ \mu g/l$ $CV_R = 7.9 \%$
			% rec = 97.1 %
EN ISO 15586:2003	AAS - ET	Optimaal werkgebied:	SL: $C = 9 \mu g/l$ $CV_R = 14.1 \%$
		10 tot 100 µg/l	% rec. = 100%
		AG: 1 µg/l	SH: $C = 81 \ \mu g/l$ $CV_R = 10.5 \%$
		(20µl volume)	% rec. = 96 %
			FWL: $x = 8.74 \ \mu g/l$ $CV_R = 25.2 \ \%$
			FWH: $x = 68.6 \ \mu g/l$ $CV_R = 17.8 \ \%$
			WW: $x = 11.6 \mu g/l$ $CV_R = 35.9 \%$
EN ISO 11969:1996	Hydride	Werkgebied:	Gedopeerde drinkwaters (3):
	vlam-AAS	1 tot 10 µg/l	$x = 1.3 \ \mu g/l$ $CV_R = 19 \%$

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/ werkgebied	Valida	atiegegevens ⁽²⁾
			$x = 4.0 \ \mu g/l$	% rec = 108 % CV _R = 12 % % rec = 109 %
			$x=7.5\;\mu g/l$	CV _R = 12 % % rec = 107 %

(1) typische instrumentele aantoonbaarheidsgrenzen gebruik makend van een conventionele pneumatische verstuiver.

(2) Validatiegegevens (X: gemiddelde, C: theoretische concentratie, CV_R: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt, SL: synthetische oplossing met lage concentratie, SH: synthetische oplossing met hoge concentratie, FWL: zuiver water met lage concentratie, FWH: zuiver water met hoge concentratie, WW: afvalwater gedestrueerd door de deelnemers)

9.4 Cadmium

9.4.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

Element	Materiaal recipiënt ⁽¹⁾	Typische hoeveelheid monster	Conservering	Max. aanbevolen bewaartijd voor analyse na conservering	Opmerkingen
Cd	P of BG (zuur gespoeld)	100 ml	Aanzuren met HNO ₃ tot pH 1 à 2	1 maand	6 maanden ⁽²⁾

⁽¹⁾P: plastic, BG: borosilicaat glas

⁽²⁾gevalideerde verlengde conserveringstijd

9.4.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. Deze interferenties onderscheiden zich in spectrale en matrix interferenties. In Tabel 28 is een overzicht gegeven van de mogelijke interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van Cd in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

Tabel 28: Interferenties	voor	het	element	Cd
--------------------------	------	-----	---------	----

Normmethode en	Interferentie
techniek	
EN ISO 11885:1997	214.438 nm: Radiaal: Fe
ICP-AES	226.502 nm: Radiaal: Fe
	228.802 nm: Radiaal: As, Co
ISO/DIS 11885: 2005	214.438 nm: Radiaal: Fe, Sc – Axiaal: Sb, Fe, As, Cr
ICP-AES	226.502 nm: Radiaal: Fe – Axiaal: Co, As, Ni
	228.802 nm: Radiaal: As, Co
EN ISO 17294-2:2004	¹¹¹ Cd : MoO, MoOH, ZrOH
ICP-MS	114 Cd : Sn ⁺ , MoO, MoOH

Normmethode en	Interferentie
techniek	
EN ISO 15586:2003	Hoge chloride concentraties
AAS - ET	
ISO 8288:1986	Directe methode: hoge concentraties aan opgeloste deeltjes, niet geschikt
AAS - vlam	voor complexe matrices
	Complexvorming met met HMA-HMDC en extractie met DIPK: tot.conc.
	zware metalen $> 20 \text{ mg/l}$
EN ISO 5961:1994	[SO ₄ , Cl, PO ₄ , Na, K, Mg, Cu, Co, Pb] > 10000 mg/l
AAS - vlam	[Ca, Fe, Ni, Ti]> 3000 mg/l
	Si > 1000 mg/l
	Totaal zoutgehalte < 15 g/l of electr. geleidbaarheid < 20000 mS/m
EN ISO 5961:1994	Geen interferentie indien Fe, Cu, Ni, Co en Pb < 100 mg/l
AAS - ET	Geen interferentie indien Na, K, Ca, Mg, SO ₄ , Cl < 1000 mg/l
	Combinatie van bovenvermelde elementen kan zelfs bij lagere concentraties
	leiden tot signaal onderdrukking of -verhoging

9.4.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 29 wordt voor het element Cd de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/	Validatiegegevens ⁽²⁾
		werkgebied	
EN ISO 11885:1997	ICP-AES	Radiaal:	Synthetische standaard:
		214.438 nm: 10 µg/l ⁽¹⁾	$C = 100 \mu g/l$ $CV_R = 4.5 \%$
		226.502 nm: $10 \mu g/l^{(1)}$	% rec = 97.7 %
		228.802 nm: 10 µg/l ⁽¹⁾	
ISO/DIS 11885: 2005	ICP-AES	Axiaal:	
		214.438 nm: $1 \mu g/l$ (1)	
		226.502 nm: $1 \mu g/l^{(1)}$	
		$228.802 \text{ nm}: 2 \mu\text{g/l}^{(1)}$	
EN ISO 17294-2:2004	ICP-MS	111 Cd : 0.1 µg/l	Oppervlaktewater:
		114 Cd : 0.5 µg/l	$x = 5.75 \ \mu g/l$ $CV_R = 8.5 \%$
			Aqua regia destructieoplossing:
			$x = 2.11 \ \mu g/l$ $CV_R = 25.7 \%$
			Synthetische standaard:
			$C = 2.0 \ \mu g/l$ $CV_R = 9.6 \%$
			% rec = 99.1 %
EN ISO 15586:2003	AAS - ET	Optimaal werkgebied:	SL: $C = 0.3 \ \mu g/l$ $CV_R = 17 \%$
		0.4 tot 4 µg/l	% rec. = 101%
		AG: 0.1 μg/l	SH: $C = 2.7 \ \mu g/l$ $CV_R = 10.7 \ \%$
		(20µl volume)	% rec. = 104%
			FWL: $x = 0.572 \ \mu g/l$ CV _R = 14.9 %
			FWH: $x = 3.07 \mu g/l$ $CV_R = 10.4 \%$
			WW: $x = 1.00 \mu g/l$ $CV_R = 27.5 \%$
ISO 8288:1986	AAS - vlam	1. Directe methode:	
		20 tot 2000 µg/l	
		2. Complex met APDC	Watermonsters (2):
		en extractie met MIBK:	$x = 4.0 \ \mu g/l$ $CV_R = 7.5 \%$
		0.5 tot 50 µg/l	$x = 30.2 \ \mu g/l$ $CV_R = 4.3 \%$
		3. Complex met HMA-	Watermonsters (2):

Tabel 29: Prestatiekenmerken voor het element Cd

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/	Validatiegegevens ⁽²⁾
		HMDC en extractie met DIPK-xyleen: 0.2 tot 50 µg/l	$ \begin{array}{ll} x = 4.0 \ \mu g/l & CV_R = 10 \ \% \\ x = 29.8 \ \mu g/l & CV_R = 9.1 \ \% \end{array} $
EN ISO 5961:1994	AAS - vlam	Werkgebied: 50 tot 1000 µg/l	Industrieel afvalwater: $C = 118 \ \mu g/l \qquad CV_R = 8.2 \ \%$ $\% \ rec = 104 \ \%$ Industrieel afvalwater: $C = 563 \ \mu g/l \qquad CV_R = 5.3 \ \%$ $\% \ rec = 104 \ \%$ Gedopeerd drinkwater:
			C = 968 μ g/l CV _R = 7.3 % % rec = 104 %
EN ISO 5961:1994	AAS - ET	Werkgebied: 0.3 tot 3 µg/l (10µl volume)	$\label{eq:constraint} \begin{array}{ll} \mbox{Industrieel afvalwater:} \\ C = 0.91 \ \mbox{μg/1} & CV_R = 24.7 \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \$

(1) typische instrumentele aantoonbaarheidsgrenzen gebruik makend van een conventionele pneumatische verstuiver.

(2) Validatiegegevens (X: gemiddelde, C: theoretische concentratie, CV_R: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt, SL: synthetische oplossing met lage concentratie, SH: synthetische oplossing met hoge concentratie, FWL: zuiver water met lage concentratie, FWH: zuiver water met hoge concentratie, WW: afvalwater gedestrueerd door de deelnemers)

9.5 Chroom

9.5.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

Element	Materiaal recipiënt ⁽¹⁾	Typische hoeveelheid monster	Conservering	Max. aanbevolen bewaartijd voor analyse na conservering	Opmerkingen
Cr	P of G	100 ml	Aanzuren	1 maand	6 maanden ⁽²⁾
	(Zuur Sespoerd)		tot pH 1 à 2		

⁽¹⁾P: plastic, G: glas

⁽²⁾gevalideerde verlengde conserveringstijd

9.5.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. Deze interferenties onderscheiden zich in spectrale en matrix interferenties. In Tabel 30 is een overzicht gegeven van de mogelijke interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van Cr in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

Normmethode en	Interferentie
techniek	
EN ISO 11885:1997	205.552 nm: Radiaal: Fe, Mo
ICP-AES	267.716 nm: Radiaal: Mn, V
	283.563 nm: Radiaal: Fe, Mo
	284.325 nm: Radiaal: Fe
ISO/DIS 11885: 2005	205.552 nm: Radiaal: Fe, Mo – Axiaal: Be, Ti, Ni
ICP-AES	267.716 nm: Radiaal: Mn, V – Axiaal: Mn
	283.563 nm: Radiaal: Fe, Mo – Axiaal: V, W, Fe
	284.325 nm: Radiaal: Fe
EN ISO 17294-2:2004	⁵² Cr: ArO, ArC, ClOH
ICP-MS	⁵³ Cr: Fe ⁺ , ClO, ArOH
EN ISO 15586:2003	Hoge chloride concentraties
AAS – ET	
EN 1233:1996	Geen interferentie waarneembaar indien SO ₄ < 10000 mg/l; Cl < 12000
AAS - vlam	mg/l; Na, K < 9000 mg/l; Mg, Ca < 2000 mg/l; Fe < 500 mg/l; Ni, Co, Cu,
	AI, $Zn < 100 \text{ mg/I}$ Totaal zoutgebalte < 15 g/l of electric geleidbaarbeid < 2000 mS/m
FN 1233-1996	Geen specificaties
AAS - ET	Seen speenteures

Tabel 30:	Interferenties	voor he	t element Cr
I GOULOUI	Inter i enteres		e chemiente et

9.5.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 31 wordt voor het element Cr de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/	Validatiegegevens ⁽²⁾
		werkgebied	
EN ISO 11885:1997	ICP-AES	Radiaal:	
		205.552 nm: 10 μg/l ⁽¹⁾	
		267.716 nm: 10μ g/l ⁽¹⁾	
		283.563 nm: 10 μg/l ⁽¹⁾	
		284.325 nm: 10 μg/l ⁽¹⁾	
ISO/DIS 11885: 2005	ICP-AES	Axiaal:	
		205.552 nm: 3 µg/l ⁽¹⁾	
		267.716 nm: 1 μg/l ⁽¹⁾	
		283.563 nm: 2 μg/l ⁽¹⁾	
EN ISO 17294-2:2004	ICP-MS	52 Cr : 1 µg/l	Oppervlaktewater:
		53 Cr · 5 µg/l	$x = 3.39 \ \mu g/l$ $CV_R = 18.7 \%$
			Aqua regia destructieoplossing:
			$x = 363 \ \mu g/l$ $CV_R = 6.6 \%$
			Synthetische standaard:
			$C = 9 \ \mu g/l$ $CV_R = 21.2 \ \%$
			% rec = 104 %
EN ISO 15586:2003	AAS - ET	Optimaal werkgebied:	SL: $C = 1.9 \ \mu g/l$ $CV_R = 12.4 \%$

Tabel 31: Prestatiekenmerken voor het element Cr
Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/	Validatiegegevens ⁽²⁾
		werkgebied	
		2 tot 20 µg/l	% rec. = 101%
		AG: 0.5 μg/l	SH: $C = 17.1 \mu g/l$ $CV_R = 7.9 \%$
		(20µl volume)	% rec. = 102%
			FWL: $x = 1.95 \ \mu g/l$ $CV_R = 24.7 \%$
			FWH: $x = 14.0 \mu g/l$ $CV_R = 7.3 \%$
			WW: $x = 3.91 \mu g/l$ $CV_R = 40.5 \%$
EN 1233:1996	AAS – vlam	Werkgebied:	Standaardoplossing:
		500 tot 20000 µg/l	$C = 15.0 \text{ mg/l}$ $CV_R = 5.5 \%$
			% rec = 97.5 %
			Gedopeerd water:
			$C = 2 mg/l$ $CV_R = 10.6 \%$
			% rec = 103 %
EN 1233:1996	AAS - ET	Werkgebied:	Standaardoplossing:
		5 tot 100 µg/l	$C = 25.0 \ \mu g/l$ $CV_R = 14.9 \%$
		(20µl volume)	% rec = 96 %
			Gedopeerd water:
			$C = 10 \mu g/l$ $CV_R = 37 \%$
			% rec = 109 %

(1) typische instrumentele aantoonbaarheidsgrenzen gebruik makend van een conventionele pneumatische verstuiver.

9.6 Ijzer

9.6.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

Element	Materiaal recipiënt ⁽¹⁾	Typische hoeveelheid monster	Conservering	Max. aanbevolen bewaartijd voor analyse na conservering	Opmerkingen
Fe	P of BG (zuur gespoeld)	100 ml	Aanzuren met HNO ₃ tot pH 1 à 2	1 maand	

⁽¹⁾P: plastic, BG: borosilicaat glas

9.6.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. Deze interferenties onderscheiden zich in spectrale en matrix interferenties. In Tabel 32 is een overzicht gegeven van de mogelijke interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van Fe in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

⁽²⁾ Validatiegegevens (X: gemiddelde, C: theoretische concentratie, CV_R: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt, SL: synthetische oplossing met lage concentratie, SH: synthetische oplossing met hoge concentratie, FWL: zuiver water met lage concentratie, FWH: zuiver water met hoge concentratie, WW: afvalwater gedestrueerd door de deelnemers)

Normmethode en	Interferentie
techniek	
EN ISO 11885:1997	238.200 nm: Radiaal: Co
ICP-AES	259.940 nm: Radiaal: geen
ISO/DIS 11885: 2005	238.200 nm: Radiaal: Co – Axiaal: Co
ICP-AES	259.940 nm: Radiaal: geen – Axiaal: Co
EN ISO 15586:2003	Hoge chloride concentraties
AAS – ET	

Tabel 32: Interferenties voor het element Fe

9.6.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 33 wordt voor het element Fe de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/	Validatiegeg	gevens ⁽²⁾
		werkgebied		
EN ISO 11885:1997	ICP-AES	Radiaal:	Synthetische standaard:	
		239.200 nm: 10 µg/1 ⁽¹⁾	$C = 2500 \mu g/l CV_{I}$	$_{\rm R} = 4.6 \%$
		259.940 nm: 20 μg/l ⁽¹⁾	% rec	c = 102 %
ISO/DIS 11885: 2005	ICP-AES	Axiaal:		
		239.200 nm: 3 μg/l ⁽¹⁾		
		259.940 nm: 5 μ g/l ⁽¹⁾		
EN ISO 15586:2003	AAS - ET	Optimaal werkgebied:	SL: C = $3 \mu g/l$	$CV_{R} = 33 \%$
		3 tot 30 μg/l		% rec. = 148%
		AG: 1 µg/l	SH: C = 27 μ g/l	$CV_{R} = 13.8 \%$
		(20µl volume)		% rec. = 100%
			FWL: $x = 98.3 \mu g/l$	$CV_{R} = 9.9 \%$
			FWH: $x = 116 \mu g/l$	$CV_{R} = 11.2 \%$

 Tabel 33: Prestatiekenmerken voor het element Fe

(1) typische instrumentele aantoonbaarheidsgrenzen gebruik makend van een conventionele pneumatische verstuiver.

(2) Validatiegegevens (X: gemiddelde, C: theoretische concentratie, CV_R: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt, SL: synthetische oplossing met lage concentratie, SH: synthetische oplossing met hoge concentratie, FWL: zuiver water met lage concentratie, FWH: zuiver water met hoge concentratie, WW: afvalwater gedestrueerd door de deelnemers)

9.7 Koper

9.7.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

Element	Materiaal recipiënt ⁽¹⁾	Typische hoeveelheid monster	Conservering	Max. aanbevolen bewaartijd voor analyse na conservering	Opmerkingen
Cu	P of G	100 ml	Aanzuren	1 maand	6 maanden ⁽²⁾

(zuur gespoeld)	met HNO ₃	
	tot pH 1 à 2	

⁽¹⁾P: plastic, G: glas

⁽²⁾gevalideerde verlengde conserveringstijd

Koperionen hebben de neiging om de adsorberen aan de wand van het monsterrecipiënt. Om deze adsorptie te verhinderen moet het monster aangezuurd worden met HNO₃ tot een pH lager dan 2.

9.7.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. Deze interferenties onderscheiden zich in spectrale en matrix interferenties. In Tabel 34 is een overzicht gegeven van de mogelijke interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van Cu in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

Normmethode en	Interferentie
techniek	
EN ISO 11885:1997	324.754 nm: Radiaal: Ti, Fe
ICP-AES	
ISO/DIS 11885: 2005	324.754 nm: Radiaal: Ti, Fe – Axiaal: Mo, Cr, Fe
ICP-AES	327.396 nm: Axiaal: Co, Ti
EN ISO 17294-2:2004	⁶³ Cu : ArNa, POO, MgCl
ICP-MS	⁶⁵ Cu : SOOH
EN ISO 15586:2003	Hoge chloride concentraties
AAS - ET	
ISO 8288:1986	Directe methode: hoge concentraties aan opgeloste deeltjes, niet geschikt
AAS - vlam	voor complexe matrices
	Complexvorming met met HMA-HMDC en extractie met DIPK: tot.conc.
	zware metalen > 20 mg/l

Tabel 34:	Interferenties	voor het	element	Cu
1 4001 0 11	inter ter entres	voor nee	ciciliciit	Uu

9.7.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 35 wordt voor het element Cu de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/	Validatiegegevens ⁽²⁾
		werkgebied	
EN ISO 11885:1997	ICP-AES	Radiaal:	Synthetische standaard:
		324.754 nm: 10 μg/l ⁽¹⁾	$C = 700 \ \mu g/l$ $CV_R = 5.1 \%$
		327.396 nm: 10 µg/l ⁽¹⁾	% rec = 95.7 %
ISO/DIS 11885: 2005	ICP-AES	Axiaal:	
		324.754 nm: 5 μ g/l ⁽¹⁾	
		327.396 nm: 3 µg/l ⁽¹⁾	
EN ISO 17294-2:2004	ICP-MS	⁶³ Cu : 1 μg/l	Oppervlaktewater:

Tabel 35: Prestatiekenmerken voor het element Cu

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/	Validatiegegevens ⁽²⁾
		werkgebied	
		65 Cu : 2 µg/l	$x = 26.7 \ \mu g/l$ $CV_R = 7.6 \%$
		10	Aqua regia destructieoplossing:
			$x = 3334 \ \mu g/l$ $CV_R = 7.0 \%$
			Synthetische standaard:
			$C = 48 \ \mu g/l$ $CV_R = 8.0 \%$
			% rec = 100 %
EN ISO 15586:2003	AAS - ET	Optimaal werkgebied:	SL: $C = 2.5 \ \mu g/l$ $CV_R = 13.2 \ \%$
		3 tot 30 µg/l	% rec. = 104%
		AG: 0.5 µg/l	SH: $C = 22.5 \ \mu g/l$ $CV_R = 5.6 \%$
		(20µl volume)	% rec. = 102%
			FWL: $x = 2.37 \ \mu g/l$ $CV_R = 15.4 \%$
			FWH: $x = 29.8 \ \mu g/l$ $CV_R = 7.2 \%$
			WW: $x = 5.08 \ \mu g/l$ $CV_R = 30.3 \ \%$
ISO 8288:1986	AAS - vlam	1. Directe methode:	
		50 tot 6000 µg/l	
		2. Complex met APDC	Watermonsters (2):
		en extractie met MIBK:	$x = 5.7 \ \mu g/l$ $CV_R = 12.3 \%$
		1 tot 200 µg/l	$x = 40.6 \ \mu g/l$ $CV_R = 14.5 \%$
		3. Complex met HMA-	Watermonsters (2):
		HMDC en extractie met	$x = 6.4 \ \mu g/l$ $CV_R = 17.2 \%$
		DIPK-xyleen:	$x = 41 \ \mu g/l$ $CV_R = 11.7 \%$
		0.5 tot 100 µg/l	

(1) typische instrumentele aantoonbaarheidsgrenzen gebruik makend van een conventionele pneumatische verstuiver.

(2) Validatiegegevens (X: gemiddelde, C: theoretische concentratie, CV_R: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt, SL: synthetische oplossing met lage concentratie, SH: synthetische oplossing met hoge concentratie, FWL: zuiver water met lage concentratie, FWH: zuiver water met hoge concentratie, WW: afvalwater gedestrueerd door de deelnemers)

9.8 Kwik

9.8.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

Element	Materiaal recipiënt ⁽¹⁾	Typische hoeveelheid monster	Conservering	Max. aanbevolen bewaartijd voor analyse na conservering	Opmerkingen
Hg	BG (zuur gespoeld)	500 ml	Aanzuren met HNO ₃ tot pH 1 à 2 en additie van $K_2Cr_2O_7$ (0.05 m/m%)	1 maand	

⁽¹⁾BG: borosilicaat glas

Naast de conservering van watermonsters voor Hg bepaling met $K_2Cr_2O_7$ als oxidans, is het eveneens mogelijk een conservering uit te voeren met BrCl (zie paragraaf 3.2 op pagina 13).

9.8.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. In Tabel 36 is een overzicht gegeven van de mogelijke interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van Hg in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

Normmethode en	Interferentie
techniek	
EN 13506:2001	Onderdrukking signaal door anionen (sulfide, iodide en
AFS	bromide) en edelmetalen (Au, Ag en Pt)
EN 12338:1998	Minder interferentie van zware metalen treden op bij het gebruik van $SnCl_2$
Amalgamatie - AAS	als reductans dan bij gebruik va NaBH ₄ .
6	In Tabel 37 staan element concentraties vermeld die bij overschrijding
	kunnen resulteren in een onderschatting van het Hg gehalte
ISO 16590:2000	Idem EN 12338
EN 1483	Idem EN 12338
ISO 5666:1999	Idem EN 12338

Tabel 36:	Interferenties	voor het	element l	Hg

Tabel 37: Toelaatbare element concentraties voor Hg bepaling

Reductans	NaBH ₄	NaBH ₄	SnCl ₂
Medium	0.5 M HCl	5 M HCl + 0.2 g/l Fe(III)	0.5 M HCl
Cu (II)	10 mg/l	10 mg/l	500 mg/l
Ni(II)	1 mg/l	500 mg/l	500 mg/l
Ag(I)	0.1 mg/l	10 mg/l	1 mg/l
I	100 mg/l	10 mg/l	0.1 mg/l
As(V)	0.5 mg/l	0.5 mg/l	0.5 mg/l
Bi(III)	0.05 mg/l	0.5 mg/l	0.5 mg/l
Sb(III)	0.5 mg/l	0.5 mg/l	0.5 mg/l
Se(IV)	0.005 mg/l	0.05 mg/l	0.05 mg/l

9.8.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 38 wordt voor het element Hg de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/	Validatiegegevens ⁽¹⁾
		werkgebied	
EN 13506:2001	AFS	Werkgebied:	Blanco, gedopeerd:
		1 ng/l tot 100 μg/l	$C = 20 \text{ ng/l}$ $CV_R = 33.1 \%$
		AG: 1 ng/l	% rec = 121.8 %
			Standaard 1:
			$C = 100 \text{ ng/l}$ $CV_R = 22.6 \%$
			% rec = 102.3 %
			Standaard 2:

Tabel 38: Prestatiekenmerken voor het element Hg

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/	Validatiegegevens ⁽¹⁾
		werkgebied	
			$C = 10 \text{ ng/l}$ $CV_R = 45.1 \%$
			% rec = 168.3 %
			Rivierwater, gedopeerd:
			$C = 50 \text{ ng/l}$ $CV_R = 25.9 \%$
			% rec = 88.4 %
			Effluent, gedopeerd:
			$C = 100 \text{ ng/l}$ $CV_R = 19.8 \%$
EN 10000 1000		XXZ 1 1.	% rec = 104.6 %
EN 12338:1998	Amalgamatie	Werkgebied: 0.01 werkgebied	KMnO₄/K₂S₂O₈ destructie
	- AAS	0.01 µg/1 tot 1µg/1	Drinkwater: $C = 0.00 \ \mu g/I$
			$C_{V_R} = 29.5\%$ % $1ec = 125.0\%$
			CV = 34.4% % rec = 112.5 %
			$C_{R} = 54.4 \ / 0 \ / 0 \ C = 112.5 \ / 0$
			$CV_p = 31.2\%$ % rec = 107.8 %
			Afvalwater: $C = 0.800 \text{ µg/l}$
			$CV_p = 31.0\%$ % rec = 86.9%
			$\mathbf{U}_{\mathbf{k}} = \mathbf{S}_{\mathbf{k}} + $
			Drinkwater: $C = 0.06 \text{ µg/l}$
			$CV_{\rm P} = 39.4$ % rec = 148.3 %
			Drinkwater: $C = 0.088 \mu g/l$
			$CV_{R} = 37.7 \%$ % rec = 129.5 %
			Oppervlaktewater: $C = 0.283 \mu g/l$
			$CV_{R} = 11.5 \%$ % rec = 103.9 %
			Afvalwater: $C = 0.800 \ \mu g/l$
			$CV_R = 23.6 \%$ % rec = 91.3 %
			Autoclaaf – HNO ₃ destructie
			Drinkwater: $C = 0.06 \mu g/l$
			$CV_{R} = 73.0\%$ % rec = 135.2%
			Drinkwater: $C = 0.088 \ \mu g/I$
			$CV_R = 2/.1 \%$ % rec = 80.4 %
			Opperviatewater: $C = 0.265 \ \mu g/1$
			$C_{\rm VR} = 24.4 \%$ % 100 - 74.0 %
			Alvalwater: $C = 0.000 \ \mu g/1$ $CV = 42.1.06 \ wrst rec = 07.1.06$
			$V_R = 43.170$ 70 100 - 27.170 Microgolf agus regis destructio
			Drinkwater: $C = 0.06 \text{ µc/}$
			$CV_{\rm p} = 45.0\%$ % rec = 109.2%
			Drinkwater: $C = 0.088 \mu g/l$
			$CV_{\rm p} = 18.8\%$ % rec = 92.0 %
			Oppervlaktewater: $C = 0.283 \text{ µg/l}$
			$CV_{R} = 8.2 \%$ % rec = 94.0 %
			Afvalwater: $C = 0.800 \mu g/l$
			$CV_R = 22.2 \%$ % rec = 101.1 %
ISO 16590:2000	AmalgAAS	Idem EN 12338	Idem EN 12338
EN 1483 · 1997	Koude damp	Werkgebied:	Reductie met SnCl ₂
		0.1 µg/l tot 10µg/l	Drinkwater: $C = 0.819 \mu g/l$
	- AAS		$CV_{R} = 29.4 \%$ % rec = 90.0 %
			Oppervlaktewater: $C = 1.474 \mu g/l$
			$CV_R = 28.5 \%$ % rec = 90.6 %
			Afvalwater: $C = 5.732 \mu g/l$
			$CV_R = 15.0 \%$ % rec = 97.5 %
			Reductie met NaHB ₄
			Drinkwater: $C = 0.819 \mu g/l$
			$CV_{P} = 24.5\%$ % rec = 121%

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/	Validatiegegevens (1)
		werkgebied	
			Oppervlaktewater: $C = 1.474 \mu g/l$
			$CV_R = 19.9 \%$ % rec = 114 %
			Afvalwater: $C = 5.732 \mu g/l$
			$CV_R = 20.0 \%$ % rec = 114 %
ISO 5666: 1999	Koude damp	Idem EN 1483	Idem EN 1483
	- AAS		

⁽¹⁾ Validatiegegevens (C: theoretische concentratie, CV_R: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt)

9.9 Lood

9.9.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

Element	Materiaal recipiënt ⁽¹⁾	Typische hoeveelheid monster	Conservering	Max. aanbevolen bewaartijd voor analyse na conservering	Opmerkingen
Pb	P of BG (zuur gespoeld)	100 ml	Aanzuren met HNO_3 tot pH 1 à 2	1 maand	6 maanden ⁽²⁾

⁽¹⁾P: plastic, BG: borosilicaat glas

⁽²⁾gevalideerde verlengde conserveringstijd

9.9.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. Deze interferenties onderscheiden zich in spectrale en matrix interferenties. In Tabel 39 is een overzicht gegeven van de mogelijke interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van Pb in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

Normmethode en	Interferentie
techniek	
EN ISO 11885:1997	220.353 nm: Radiaal: Al, Co, Ti
ICP-AES	
ISO/DIS 11885: 2005	220.353 nm: Radiaal: Al, Co, Ti, Fe – Axiaal: Co
ICP-AES	283.305 nm: Axiaal: Fe, Cr
EN ISO 17294-2:2004	Correctie voor 208 Pb: + 207 Pb + 206 Pb
ICP-MS	
EN ISO 15586:2003	Hoge chloride concentraties
AAS - ET	
ISO 8288:1986	Directe methode: hoge concentraties aan opgeloste deeltjes, niet geschikt
AAS - vlam	voor complexe matrices
	Complexvorming met met HMA-HMDC en extractie met DIPK: tot.conc.
	zware metalen > 20 mg/l

Tabel 39: Interferenties	voor het	element Pb
--------------------------	----------	------------

9.9.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 40 wordt voor het element Pb de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/	Validatiegegevens ⁽²⁾
		werkgebied	
EN ISO 11885:1997	ICP-AES	Radiaal:	
		220.353 nm: 200 µg/1 ⁽¹⁾	
		283.306 nm: 70 μg/l ⁽¹⁾	
ISO/DIS 11885: 2005	ICP-AES	Axiaal:	
		220.353 nm: $4 \mu g/l^{(1)}$	
		283.306 nm: 20 µg/1 ⁽¹⁾	
EN ISO 17294-2:2004	ICP-MS	206 Pb : 0.2 µg/l	Oppervlaktewater:
		207 Pb : 0.2 µg/l	$x = 13.6 \ \mu g/l$ $CV_R = 8.3 \%$
		208 Pb : 0.1 µg/l	Aqua regia destructieoplossing:
		10.0.1 μg/1	$x = 793 \ \mu g/l$ $CV_R = 6.2 \%$
			Synthetische standaard:
			$C = 6.0 \ \mu g/l$ $CV_R = 7.6 \%$
			% rec = 107 %
EN ISO 15586:2003	AAS - ET	Optimaal werkgebied:	SL: $C = 5 \mu g/l$ $CV_R = 12.8 \%$
		10 tot 100 µg/l	% rec. = 101%
		AG: 1 µg/l	SH: $C = 45 \ \mu g/l$ $CV_R = 8.8 \%$
		(20µl volume)	% rec. = 103%
			FWL: $x = 7.76 \mu g/l$ CV _R = 17.2 %
			FWH: $x = 68.2 \ \mu g/l$ $CV_R = 15.0 \%$
			WW: $x = 14.6 \mu g/l$ $CV_R = 36.9 \%$
ISO 8288:1986	AAS - vlam	1. Directe methode:	
		200 tot 10000 µg/l	
		2. Complex met APDC	Watermonsters (2):
		en extractie met MIBK:	$x = 19.7 \ \mu g/1 \ CV_R = 16.2 \%$
		5 tot 200 μ g/l	$x = 96 \ \mu g/l \ CV_R = 5.5 \%$
		3. Complex met HMA-	watermonsters (2):
		HMDC en extractie met	$X = 20.5 \ \mu g/l$ $CV_R = 13.8 \%$
		DIPK-xyleen:	$x = 9/.7 \ \mu g/1 \qquad CV_R = 3.5 \%$
1		$2 \text{ tot } 200 \mu\text{g/l}$	

(1) typische instrumentele aantoonbaarheidsgrenzen gebruik makend van een conventionele pneumatische verstuiver.

(2) Validatiegegevens (X: gemiddelde, C: theoretische concentratie, CV_R: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt, SL: synthetische oplossing met lage concentratie, SH: synthetische oplossing met hoge concentratie, FWL: zuiver water met lage concentratie, FWH: zuiver water met hoge concentratie, WW: afvalwater gedestrueerd door de deelnemers)

9.10 Mangaan

9.10.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

Element	Materiaal recipiënt ⁽¹⁾	Typische hoeveelheid monster	Conservering	Max. aanbevolen bewaartijd voor analyse na conservering	Opmerkingen
Mn	P of BG (zuur gespoeld)	100 ml	Aanzuren met HNO ₃ tot pH 1 à 2	1 maand	

⁽¹⁾P: plastic, BG: borosilicaat glas

In neutraal water komt mangaan bij staalname in oplosbare vorm voor. Zonder conservering gaat mangaan oxideren naar een hogere oxidatiegraad en vormt een neerslag of het wordt geadsorbeerd aan het monsterrecipiënt. Een conservering met HNO₃ tot een pH lager dan 2 is bijgevolg noodzakelijk om deze processen te elimineren.

9.10.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. Deze interferenties onderscheiden zich in spectrale en matrix interferenties. In Tabel 41 is een overzicht gegeven van de mogelijke interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van Mn in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

Normmethode en	Interferentie
techniek	
EN ISO 11885:1997	257.610 nm: Radiaal: Fe, Mo, Cr
ICP-AES	293.306 nm: Radiaal: Al, Fe
ISO/DIS 11885: 2005	257.610 nm: Radiaal: Fe, Mo, Cr – Axiaal: Cr, Fe, W
ICP-AES	293.306 nm: Radiaal: Al, Fe – Axiaal: Cr, Ti
EN ISO 17294-2:2004	NaS, ArOH, ArNH
ICP-MS	
EN ISO 15586:2003	Hoge chloride concentraties
AAS - ET	

Tabel 41: Interferenties voor het element Mn

9.10.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 42 wordt voor het element Mn de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/	Validatiegegevens ⁽²⁾
		werkgebied	
EN ISO 11885:1997	ICP-AES	Radiaal:	Synthetische standaard:
		257.610 nm: 2 μg/l ⁽¹⁾	$C = 250 \ \mu g/l$ $CV_R = 2.7 \%$
		293.306 nm: 20 µg/l ⁽¹⁾	% rec = 96.5 %
ISO/DIS 11885: 2005	ICP-AES	Axiaal:	
		257.610 nm: 1 μg/l ⁽¹⁾	
		293.306 nm: 8 μg/l ⁽¹⁾	

Tabel 42: Prestatiekenmerken voor het element Mn

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/ werkgebied	Validatiegege	evens ⁽²⁾
EN ISO 17294-2:2004	ICP-MS	⁵⁵ Mn : 3 μg/l	Oppervlaktewater: $x=205 \ \mu g/l \ CV_R =$ Aqua regia destructieop $x=1029 \ \mu g/l \ CV_R =$ Synthetische standaard: $C = 97 \ \mu g/l \ CV_R = 6$ % rec =	6.4 % blossing: = 7.1 % 5.8 % = 98.2 %
EN ISO 15586:2003	AAS - ET	Optimaal werkgebied: 1.5 tot 15 µg/l AG: 0.5 µg/l (20µl volume)	SL: C = 1.5 μ g/l SH: C = 13.5 μ g/l FWL: x = 5.47 μ g/l FWH: x = 17.7 μ g/l WW: x = 100 μ g/l	$\begin{array}{l} CV_{R} = 30.0 \ \% \\ \% \ rec. = 114 \% \\ CV_{R} = 15.3 \ \% \\ \% \ rec. = 108 \% \\ CV_{R} = 22.5 \ \% \\ CV_{R} = 14.6 \ \% \\ CV_{R} = 13.8 \ \% \end{array}$

(1) typische instrumentele aantoonbaarheidsgrenzen gebruik makend van een conventionele pneumatische verstuiver.

(2) Validatiegegevens (X: gemiddelde, C: theoretische concentratie, CV_R: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt, SL: synthetische oplossing met lage concentratie, SH: synthetische oplossing met hoge concentratie, FWL: zuiver water met lage concentratie, FWH: zuiver water met hoge concentratie, WW: afvalwater gedestrueerd door de deelnemers)

9.11 Nikkel

9.11.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

Element	Materiaal recipiënt ⁽¹⁾	Typische hoeveelheid monster	Conservering	Max. aanbevolen bewaartijd voor analyse na conservering	Opmerkingen
Ni	P of BG (zuur gespoeld)	100 ml	Aanzuren met HNO ₃ tot pH 1 à 2	1 maand	6 maanden ⁽²⁾

⁽¹⁾P: plastic, BG: borosilicaat glas

⁽²⁾gevalideerde verlengde conserveringstijd

9.11.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. Deze interferenties onderscheiden zich in spectrale en matrix interferenties. In Tabel 43 is een overzicht gegeven van de mogelijke interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van Ni in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

Tabel 43:	Interferenties	voor	het	element	Ni

Normmethode en techniek	Interferentie
EN ISO 11885:1997	231.604 nm: Radiaal: Co

ICP-AES	
ISO/DIS 11885: 2005	221.648 nm: Radiaal: Si
ICP-AES	231.604 nm: Radiaal: Co – Axiaal: Sb, Co
EN ISO 17294-2:2004	⁵⁸ Ni: Fe ⁺ , CaO, CaN, NaCl, MgS
ICP-MS	⁶⁰ Ni: CaO, CaOH, MgCl, NaCl
EN ISO 15586:2003	Hoge chloride concentraties
AAS - ET	
ISO 8288:1986	Directe methode: hoge concentraties aan opgeloste deeltjes, niet geschikt
AAS - vlam	voor complexe matrices
	Complexvorming met met HMA-HMDC en extractie met DIPK: tot.conc.
	zware metalen > 20 mg/l

9.11.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 44 wordt voor het element Ni de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/	Validatiegegevens ⁽²⁾
		werkgebied	
EN ISO 11885:1997	ICP-AES	-	
ISO/DIS 11885: 2005	ICP-AES	Radiaal: 221.648 nm: $30 \mu g/l^{(1)}$ 231.604 nm: $50 \mu g/l^{(1)}$ Axiaal: 221.648 nm: $2 \mu g/l^{(1)}$ 231.604 nm: $5 \mu g/l^{(1)}$	
EN ISO 17294-2:2004	ICP-MS	⁵⁸ Ni : 1 μg/l ⁶⁰ Ni : 3 μg/l	Oppervlaktewater: $x = 5.44 \ \mu g/l$ $CV_R = 14.5 \%$ Aqua regia destructieoplossing: $x = 184 \ \mu g/l$ $CV_R = 9.4 \%$ Synthetische standaard: $C = 93 \ \mu g/l$ $CV_R = 9.4 \%$ % rec = 98 %
EN ISO 15586:2003	AAS - ET	Optimaal werkgebied: 7 tot 70 µg/l AG: 1 µg/l (20µl volume)	$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$
ISO 8288:1986	AAS - vlam	 Directe methode: 100 tot 10000 μg/l Complex met APDC en extractie met MIBK: 1 tot 200 μg/l Complex met HMA- HMDC en extractie met DIPK-xyleen: 0.5 tot 100 μg/l 	Watermonsters (2): $x = 10.7 \ \mu g/l$ $CV_R = 13.1 \%$ $x = 103.2 \ \mu g/l$ $CV_R = 15.7 \%$ Watermonsters (2): $x = 10.9 \ \mu g/l$ $CV_R = 36.7 \%$ $x = 100.2 \ \mu g/l$ $CV_R = 13.7 \%$

Tabel 44:	Prestatiekenmerken	voor het element Ni
-----------	--------------------	---------------------

(2) Validatiegegevens (X: gemiddelde, C: theoretische concentratie, CV_R : reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt, SL: synthetische oplossing met lage concentratie, SH: synthetische oplossing met hoge

concentratie, FWL: zuiver water met lage concentratie, FWH: zuiver water met hoge concentratie, WW: afvalwater gedestrueerd door de deelnemers)

9.12 Seleen

9.12.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

Element	Materiaal recipiënt ⁽¹⁾	Typische hoeveelheid monster	Conservering	Max. aanbevolen bewaartijd voor analyse na conservering	Opmerkingen
Se	P of BG (zuur gespoeld)	500 ml	Aanzuren met HNO ₃ tot pH 1 à 2	1 maand	

⁽¹⁾P: plastic, BG: borosilicaat glas

9.12.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. Deze interferenties onderscheiden zich in spectrale en matrix interferenties. In Tabel 45 is een overzicht gegeven van de mogelijke interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van Se in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

Tabel 45: Interferenties	voor l	het element S	e
--------------------------	--------	---------------	---

Normmethode en	Interferentie
techniek	
EN ISO 11885:1997	Radiaal: Geen specificaties
ICP-AES	
ISO/DIS 11885: 2005	203.984 nm: Axiaal: Cr, Sb
EN ISO 17294-2:2004	⁷⁷ Se : CaCl, ArCl, ArArH
ICP-MS	⁷⁸ Se : Kr ⁺ , ArAr, CaCl
	82 Se : Kr ⁺
EN ISO 15586:2003	Hoge chloride concentraties
AAS - ET	
ISO 9965:1993	Mogelijke interferenten: Co, Ni, Cu, Hg, Sb, Bi

9.12.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 46 wordt voor het element Se de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

Normmathoda	Tachniak	Aantoonh arans/	Validationanavans ⁽²⁾
wormmemode	Techniek	werkgehied	vanaanegegevens
EN ISO 11995-1007	ICD AES	Padiaal	Synthetische standaard:
EN ISO 11885:1997	ICP-AES	$106.026 \text{ nm}; 100 \text{ ug/l}^{(1)}$	Synthetische standaard. C = 0000 mg/l = CV = 4.2.9%
		190.020 IIII. $100 \mu g/I$	$C = 9000 \mu g/1$ $C v_R = 4.2 \%$
	100 100	203.985 nm: 100 µg/1	% rec = 99.2 %
ISO/DIS 11885: 2005	ICP-AES	Axiaal:	
		196.026 nm: 7 μ g/l (1)	
		203.985 nm: 7 μg/l ⁽¹⁾	
EN ISO 17294-2:2004	ICP-MS	$^{\prime\prime}$ Se : 10 µg/l	
		78 Se : 10 µg/l	
		82 Se : 10 µg/l	
EN ISO 15586:2003	AAS - ET	Optimaal werkgebied:	SL: $C = 12 \mu g/l$ $CV_R = 23.0 \%$
		15 tot 150 μg/l	% rec. = 99 %
		AG: $2 \mu g/l$	SH: $C = 108 \mu g/l$ $CV_R = 21.9 \%$
		(20µl volume)	% rec. = 101%
			FWL: $x = 10.2 \mu g/l$ $CV_{R} = 13.4 \%$
			FWH: $x = 85.2 \mu g/l$ $CV_{R} = 20.8 \%$
			WW: $x = 16.0 \mu g/l$ $CV_R = 25.6 \%$
ISO 9965:1993	Hydride	Werkgebied:	Drinkwater:
		1 tot 10 µg/l	$C = 3.0 \text{ ug/l}$ $CV_{R} = 18.0 \%$
	viaiii-AAS		% rec = 97.4 %
			Afvalwater:
			$C = 9.0 \text{ug/l}$ $CV_{\text{p}} = 11.2 \%$
			$C = 7.0 \ \mu g/1$ $C = R = 11.2 \ 70$ % rec = 86.2 %
			70 ICC - 80.2 70

Tabel 46: Prestatiekenmerken voor het element Se

(1) typische instrumentele aantoonbaarheidsgrenzen gebruik makend van een conventionele pneumatische verstuiver.

(2) Validatiegegevens (X: gemiddelde, C: theoretische concentratie, CV_R: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt, SL: synthetische oplossing met lage concentratie, SH: synthetische oplossing met hoge concentratie, FWL: zuiver water met lage concentratie, FWH: zuiver water met hoge concentratie, WW: afvalwater gedestrueerd door de deelnemers)

9.13 Zilver

9.13.1 Destructie van watermonsters voor Ag bepaling

Bij de bepaling van Ag in afvalwater dient specifieke aandacht besteed te worden aan de destructiemethode. Zilverhaliden (AgX, met X = Cl, Br, I) zijn echter slecht oplosbaar in water (oplosbaarheidsproducten Ks zijn respectievelijk 1,7*10-10; 3,3*10-13; 8,5*10-17). Gezien deze zilverhaliden ook gevoelig zijn voor licht worden deze gebruikt in de fotoindustrie en komen ze bijgevolg in vrij hoge concentraties voor in het geloosde afvalwater.

De oplosbaarheid van AgCl daalt bij toenemende chloridenconcentratie door het gemeenschappelijk ioneffect, bij chloridenconcentratie hoger dan 100 mg/l zal de oplosbaarheid echter opnieuw toenemen door complexvorming (complexen van het type $AgCl^{2-}$, $AgCl_{3}^{2-}$, $AgCl_{4}^{3-}$). De oplosbaarheid van zilver in functie van de chloridenconcentratie is weergegeven in Figuur 22. De oplosbaarheid (mol/l) wordt berekend met volgende formule:

$$S = K_{s} \left[Cl^{-} \right]^{-1} + \beta_{1} + \beta_{2} \cdot \left[Cl^{-} \right] + \beta_{3} \cdot \left[Cl^{-} \right]^{2} + \beta_{4} \cdot \left[Cl^{-} \right]^{3} \right]$$

met $K_{sAgCl} = 1,7 * 10^{-10}; \beta_1 = 3 * 10^3; \beta_2 = 1,7 * 10^5; \beta_3 = 5 * 10^5; \beta_4 = 7 * 10^5$

Een theoretische minimum oplosbaarheid aan zilver (= $41,3 \ \mu g \ Ag/l$) wordt gevonden bij een concentratie van ongeveer 100 mg Cl⁻/l, waarna de oplosbaarheid weer stijgt. Een analoog functieverloop wordt bekomen voor zilverbromide en zilverjodide.



Figuur 22: Oplosbaarheid van AgCl in functie van de Cl concentratie

In Standard Methods⁵⁰ wordt een microgolfoven destructie (3030 K, 5 ml $HNO_3 + 45$ ml staal) voorgesteld voor de bepaling van zilver ("... the microwave digestion method is recommended for the analysis of Ag,..."). Nochtans wordt voorafgaandelijk ook gesteld dat "... To address problems with silver halide solubility in HNO_3 , digest using method 3030 F.3b." In deze laatste methode wordt naast HNO_3 ook HCl toegevoegd.

Wanneer een laboratorium echter een afvalwater analyseert is het moeilijk uit te maken of er al dan niet problemen verwacht worden met oplosbaarheid van zilverhaliden en zou bijgevolg steeds moeten gedestrueerd worden in koningswater (HCl:HNO₃ 3:1). Verder dient opgemerkt dat ook bij aanlengen en het maken van verdunningen na de destructie de zuurconcentraties aan HCl en HNO₃ moeten behouden blijven.

Deze theoretische berekeningen werden onderbouwd met een aantal experimenten. De invloed van de zuurconcentratie van zowel HNO₃ als HCl op het ontsluitingsrendement werd nagegaan. In Tabel 47 wordt een overzicht gegeven van de uitgevoerde testen. Hierbij werd telkenmale een destructie toegepast op 10 ml monster (M1 en M2) met toevoeging van wisselende hoeveelheden HCl^{**} (met uitzondering van experiment 5 waarbij enkel HNO₃ werd gebruikt). In de geanalyseerde reële monsters M1 en M2 zijn initieel ca. 100 mg/l chloriden aanwezig, M2 = M1 + spike van 2.5 mg/l Ag. De zilverconcentraties werden bepaald met ICP-MS door de tot 50 ml aangelengde gedestrueerde oplossingen 50 maal te verdunnen (met aanpassing van de zuurconcentraties in de verdunning).

	zuurgel	nalte (v/v)	zuurgehalte (v/v)		M1	M2
destructie (nabehandeling)	tijdens destructie		na destructie			
	%HCl	%HNO ₃	%HCl	%HNO ₃	(µg Ag/l)	(µg Ag/l)
10 ml monster + 1,2 ml HCl + 0,4 ml						
HNO_3 (aanlengen tot 50 ml + 4,8 ml	12	4	12	4	4989	7630
HCl + 1,6 ml HNO ₃)						
$10 \text{ ml monster} + 6 \text{ ml HCl} + 2 \text{ ml HNO}_3$	60	20	12	1	5036	7336
(aanlengen tot 50 ml)	00	20	12	-	5050	7550
10 ml monster + 1 ml HCl + 0,2 ml						
HNO_3 (aanlengen tot 50 ml + 4 ml HCl	10	2	10	2	5259	6932
+ 0,8 ml HNO ₃)						
10 ml monster + 0,5 ml HCl + 0,2 ml						
HNO_3 (aanlengen tot 50 ml + 2 ml HCl	5	2	5	2	4784	6268
+ 0,8 ml HNO ₃)						
10 ml monster + 1 ml HNO ₃ (aanlengen	_	10	_	10	_*	_*
tot 50 ml + 4 ml HNO ₃)		10		10		

Tabel 47: Zuurdestructies van monsters gedopeerd met Ag

* de spreiding op de 5 herhalingsmetingen van beide isotopen Ag^{107} en Ag^{109} waren abnormaal hoog (Relatieve SD >50 %). De RSD op de 5 herhalingsmetingen van de interne standaard In¹¹⁵ was kleiner dan 1 %. Hieruit blijkt dat het zilver niet volledig opgelost is in het met salpeterzuur gedestrueerde staal en zeer kleine deeltjes AgCl neerslag in het plasma geïntroduceerd worden.

** HCl: 30% suprapur (Merck)

Afhankelijk van de chloridenconcentratie (alsook bromide en jodide) in een afval- of oppervlaktewater kunnen verschillende concentraties aan zilver in opgeloste vorm aanwezig zijn. Het minimum in de oplosbaarheidscurve wordt bekomen bij een chloridenconcentratie van ongeveer 100 mg Cl^{-/}l overeenstemmend met een maximale oplosbaarheid van 40 µg Ag/l. Wanneer enkel salpeterzuur wordt gebruikt voor de destructie van een dergelijk monster, wordt slechts een fractie van het aanwezige zilver gemeten. Een deel blijft geadsorbeerd op de wand van de destructiebom en het in de gedestrueerde oplossing aanwezige zilver is hoofdzakelijk aanwezig onder de vorm van een colloïdaal neerslag. Bij ICP-MS metingen van dergelijke stalen krijgt men, als gevolg van de introductie van deze kleine vaste deeltjes AgCl in het plasma, een enorme spreiding op de resultaten.

Aangezien bij de analyse van afvalwater niet steeds de samenstelling ervan a-priori gekend is, dient met het oog op totaal zilverbepalingen de destructie steeds met koningswater (HCl: HNO_3 3:1) uitgevoerd te worden.

Analyse van zowel afvalwater als een standaardoplossing, toonde aan dat een microgolfovendestructie niet noodzakelijk is voor het oplossen van het zilver. Het aan het monster toevoegen van een hoeveelheid HCl was voldoende om het zilver in oplossing te brengen. Hierbij dienen echter de nodige voorzorgsmaatregelen genomen opdat alle aan de wanden klevend AgCl neerslag volledig opgelost wordt. Om onvolledig heroplossen van geadsorbeerd AgCl te vermijden wordt, voor de bepaling van het totale zilver gehalte, aangeraden eveneens de destructie uit te voeren met toevoeging van HCl.

Besluit

Voor de bepaling van totaal zilver in afvalwater moet een destructie uitgevoerd worden met koningswater (12 % v/v HCl, 4 % v/v HNO₃). Ook bij het naderhand verdunnen moet deze zuurconcentratie behouden blijven. Om deze reden is het in de praktijk aangewezen reeds die hoeveelheden zuur voor destructie toe te voegen waarvoor na aanlengen voldaan is aan 12 % v/v HCl en 4 % v/v HNO₃ (bvb. 10 ml monster + 6 ml HCl + 2 ml HNO₃ destrueren en naderhand aanlengen tot 50 ml).

9.13.2 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

Element	Materiaal recipiënt ⁽¹⁾	Typische hoeveelheid monster	Conservering	Max. aanbevolen bewaartijd voor analyse na conservering	Opmerkingen
Ag	P of G	100 ml	Aanzuren	1 maand	
	(zuur gespoeld)		met HNO ₃		
			tot pH 1 à 2		

⁽¹⁾P: plastic, G: glas

9.13.3 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. Deze interferenties onderscheiden zich in spectrale en matrix interferenties. In Tabel 48 is een overzicht gegeven van de mogelijke interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van Ag in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

Normmethode en	Interferentie
techniek	
EN ISO 11885:1997	338.289 nm: Radiaal: Cr
ICP-AES	
ISO/DIS 11885: 2005	328.068 nm: Axiaal: Fe, Zr, Mn
ICP-AES	338.289 nm: Radiaal: Cr – Axiaal: Fe, Zr, Mn
EN ISO 17294-2:2004	¹⁰⁷ Ag: ZrO
ICP-MS	¹⁰⁹ Ag : NbO, ZrOH
EN ISO 15586:2003	Hoge chloride concentraties
AAS - ET	

Tabel 48: Interferenties voor het element Ag

9.13.4 Prestatiekenmerken

In Tabel 49 wordt voor het element Ag de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/ werkgebied	Validatiegeg	evens ⁽²⁾
EN ISO 11885:1997	ICP-AES	Radiaal: 328.068 nm: 20 μg/1 ⁽¹⁾ 333.289 nm: 20 μg/1 ⁽¹⁾		
ISO/DIS 11885: 2005	ICP-AES	Axiaal: 328.068 nm: 4 μg/1 ⁽¹⁾ 333.289 nm: 10 μg/1 ⁽¹⁾		
EN ISO 17294-2:2004	ICP-MS	¹⁰⁷ Ag : 1 μg/l ¹⁰⁹ Ag : 1 μg/l		
EN ISO 15586:2003	AAS - ET	Optimaal werkgebied: 1 tot 10 µg/l AG: 0.2 µg/l (20µl volume)	SL: C = $0.8 \mu g/l$ SH: C = $7.2 \mu g/l$ FWL: x = $0.774 \mu g/l$ FWH: x = $5.92 \mu g/l$ WW: x = $3.43 \mu g/l$	$CV_{R} = 53.1 \%$ % rec. = 126% $CV_{R} = 22.9 \%$ % rec. = 113% $CV_{R} = 56.9 \%$ $CV_{R} = 33.0 \%$ $CV_{R} = 32.0 \%$

Tabel 49: Prestatiekenmerken voor het element Ag

(1) typische instrumentele aantoonbaarheidsgrenzen gebruik makend van een conventionele pneumatische verstuiver.

9.14 Zink

9.14.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

Element	Materiaal recipiënt ⁽¹⁾	Typische hoeveelheid monster	Conservering	Max. aanbevolen bewaartijd voor analyse na conservering	Opmerkingen
Zn	P of BG (zuur gespoeld)	100 ml	Aanzuren met HNO ₃ tot pH 1 à 2	1 maand	6 maanden ⁽²⁾

⁽¹⁾P: plastic, BG: borosilicaat glas

⁽²⁾gevalideerde verlengde conserveringstijd

9.14.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. Deze interferenties onderscheiden zich in spectrale en matrix interferenties. In Tabel 50 is een overzicht gegeven van de mogelijke interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van Zn in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

⁽²⁾ Validatiegegevens (x: gemiddelde, C: theoretische concentratie, CV_R: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt, SL: synthetische oplossing met lage concentratie, SH: synthetische oplossing met hoge concentratie, FWL: zuiver water met lage concentratie, FWH: zuiver water met hoge concentratie, WW: afvalwater gedestrueerd door de deelnemers)

Normmethode en	Interferentie
techniek	
EN ISO 11885:1997	206.191 nm: Cr
ICP-AES	213.856 nm: Radiaal: Cu, Ni, Fe
ISO/DIS 11885: 2005	202.548 nm : Axiaal : Cu, Cr, Co, Ni
ICP-AES	206.191 nm : Radiaal : Cr – Axiaal : Cr
	213.856 nm: Radiaal: Cu, Ni, Fe – Axiaal : Ni, Cu, Fe
EN ISO 17294-2:2004	⁶⁴ Zn: Ni ⁺ , AlCl, SS, SOO, CaO
ICP-MS	⁶⁶ Zn: Ba ⁺⁺ , PCl, SS, FeC, SOO
	⁶⁸ Zn: Ba ⁺⁺ , Ce ⁺⁺ , FeN, PCl, ArS, FeC, SS, ArNN, SOO
EN ISO 15586:2003	Hoge chloride concentraties
AAS - ET	
ISO 8288:1986	Directe methode: hoge concentraties aan opgeloste deeltjes, niet geschikt
AAS - vlam	voor complexe matrices
	Complexvorming met met HMA-HMDC en extractie met DIPK: tot.conc.
	zware metalen > 20 mg/l

Tabel 50: Interferenties voor het element Zn

9.14.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 51 wordt voor het element Zn de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/	Validatiegegevens ⁽²⁾
		werkgebied	
EN ISO 11885:1997	ICP-AES	Radiaal:	Synthetische standaard:
		206.191 nm: 10 µg/l ⁽¹⁾	$C = 1300 \ \mu g/l$ $CV_R = 4.5 \%$
		213.856 nm: 5 µg/l ⁽¹⁾	% rec = 100.1 %
ISO/DIS 11885: 2005	ICP-AES	Axiaal	
		202.548nm: $0.3 \mu g/l^{(1)}$	
		206.191 nm: $1 \mu g/l^{(1)}$	
		213.856 nm: 0.5 μg/l ⁽¹⁾	
EN ISO 17294-2:2004	ICP-MS	64 Zn : 1 µg/l	Oppervlaktewater:
		66 Zn : 2 µg/l	$x = 27.6 \ \mu g/l$ $CV_R = 9.3 \%$
		$\frac{68}{7}$ m : 3 µg/l	Aqua regia destructieoplossing:
		ΖΠ. 5 μg/1	$x = 711 \ \mu g/l$ $CV_R = 8.2 \%$
			Synthetische standaard:
			$C = 183 \ \mu g/l$ $CV_R = 9.2 \%$
			% rec = 102.5 %
EN ISO 15586:2003	AAS - ET	Optimaal werkgebied:	SL: $C = 15 \ \mu g/l$ $CV_R = 15.9 \ \%$
		0.5 tot 5 µg/l	% rec. = 101%
		AG: 0.5 μg/l	SH: $C = 135 \mu g/l$ $CV_R = 12.4 \%$
		(20µl volume)	% rec. = 102%
			FWL: $x = 12.3 \ \mu g/l$ $CV_R = 11.1 \ \%$
			FWH: $x = 83.8 \ \mu g/l$ $CV_R = 13.1 \ \%$
			WW: $x = 50. \ \mu g/l$ $CV_R = 56.4 \%$
ISO 8288:1986	AAS - vlam	1. Directe methode:	
		50 tot 2000 µg/l	
		2. Complex met APDC	

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/	Validatiegegevens ⁽²⁾
		werkgebied	
		en extractie met MIBK:	
		0.5 tot 50 µg/l	
		3. Complex met HMA-	
		HMDC en extractie met	
		DIPK-xyleen:	
		$0.2 \text{ tot } 50 \mu\text{g/l}$	

(1) typische instrumentele aantoonbaarheidsgrenzen gebruik makend van een conventionele pneumatische verstuiver.

(2) Validatiegegevens (X: gemiddelde, C: theoretische concentratie, CV_R: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt, SL: synthetische oplossing met lage concentratie, SH: synthetische oplossing met hoge concentratie, FWL: zuiver water met lage concentratie, FWH: zuiver water met hoge concentratie, WW: afvalwater gedestrueerd door de deelnemers)

10 WATERANALYSEN IN EUROPESE LANDEN

De analyse van water wordt uitgevoerd met verschillende doeleinden. In volgende paragraaf wordt een overzicht gegeven van het wetgevend kader om aldus de finaliteit van de analyses mee in rekening te brengen bij de keuze van de best beschikbare techniek.

Kaderrichtlijn Water – oppervlaktewater en grondwater

Sinds 22 december 2000 is de Kaderrichtlijn Water van kracht. Deze richtlijn moet door de afzonderlijke lidstaten worden omgezet naar de eigen wetgeving en terdege worden toegepast. De Kaderrichtlijn Water bepaalt dat uiterlijk tegen eind 2015 een 'goede oppervlaktewatertoestand' en een 'goede grondwatertoestand' moet worden bereikt. De richtlijn wil streven naar duurzaam gebruik van water door het bereiken en handhaven van een zo goed mogelijke toestand van het water in elk stroomgebied. De richtlijn hanteert concrete doelstellingen voor de kwaliteit van oppervlaktewater en grondwater. De milieudoelstellingen dienen als toetssteen voor de evolutie van de watertoestand en de effectiviteit van het waterbeheer.

De lidstaten moeten drie soorten programma's voor de monitoring van oppervlaktewater operationeel maken :

- de toestand en trend monitoring (evaluatie menselijke impact)
- de operationele monitoring (effecten van de uitvoering van de maatregelenprogramma's opvolgen)
- monitoring voor nader onderzoek (incidentele verontreiniging)

Het voornaamste opzet voor monitoring van grondwater is het herkennen van tendensen op lange termijn die het gevolg zijn van een menselijk optreden. Momenteel wordt op Europees niveau een grondwater richtlijn uitgewerkt (Directive of the European Parliament and of the Council on the protection of groundwater against pollution).

In dit kader situeert zich ook het SWIFT project met voornaamste doel de succesvolle implementatie van Kaderrichtlijn Water, die sterk afhankelijk is van de kwaliteit van de monitoring data en hun vergelijkbaarheid van rivierbekken tot rivierbekken. (SWIFT-WFD : Screening methods for water data information in support of the implementation of the Water Framework Directive). De doelstellingen van het project zijn hieronder samengevat :

"SWIFT-WFD is a EU R&D project (SSPI-CT-2003-502492). It aims to support the Water Framework Directive (WFD) by the production of quality control tools for validation purposes of screening methods, an inventory of existing screening methods currently used or under development for water monitoring, the comparison of screening test (chemical and biological) methods through laboratory-based (tank experiments) and/or field interlaboratory studies based on a selection of reference aquatic ecosystems at European scale, and with classical laboratory-based analyses to validate their results and demonstrate their equivalence (in terms of statistical comparison procedure) for parameters regulated by the WFD.

In parallel, the project should consider the development of new "low-cost", innovative, screening techniques, both for chemical as hazardaous priority substances and biological parameters, for example composition and quality of biomass, and their validation using the same approach (interlaboratory testing and comparison with laboratory-based methods). In addition, exchange of knowledge, transfer of technologies and training related to water monitoring will represent a key issue for ensuring the comparability of data produced by screening methods

SWIFT has interest in developing and using the best available screening and chemical analytical tools for monitoring of pollutants at the river basin. "

Uit deze doelstelling kan worden afgeleid dat men bij de monitoring van oppervlaktewater naast de bestaande analytische methoden geïnteresseerd is in goedkope screeningsmethoden. Deze invalshoek is voornamelijk ingegeven door het feit dat een breed en samenhangend overzicht van de ecologische en chemische toestand dient te worden gegeven per stroomgebied.

In dit kader worden in Vlarem II bijlage 2.3.1. basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater gedefiniëerd en in bijlage 2.4.1 milieukwaliteitsnormen voor grondwater.

Grondwater

Besluit van de Vlaamse regering dd 5 maart 1996 houdende Vlaams reglement betreffende de bodemsanering (Vlarebo). De procedure van het bodemsaneringsdecreet is onderverdeeld in 2 stappen: het oriënterend bodemonderzoek en de bodemsanering. Het oriënterend bodemonderzoek heeft tot doel uit te maken of er ernstige aanwijzingen zijn voor de aanwezigheid van bodemverontreiniging op bepaalde gronden. Afhankelijk van de verontreiniging en het tijdstip van ontstaan (nieuw of historisch) dient er tot bodemsanering te worden overgegaan. De eerste stap bij een bodemsanering is het beschrijvend bodemonderzoek. Hierbij wordt nagegaan hoe de vastgestelde verontreiniging zich al verspreid heeft en hoe deze verspreiding zal evolueren. Daarnaast worden de risico's van de Bij historische vervuiling leidt de vervuiling nagegaan. aanwezigheid van bodemverontreiniging tot een opname in het register van verontreinigde gronden. De overdrachtregeling voorzien in het bodemsaneringsdecreet vormt het belangrijkste saneringsmoment.

In Vlarebo zijn de bodemsaneringsnormen (bijlage 4) voor bodem en grondwater die dienen getoetst te worden om eventuele bodemverontreiniging te kunnen vaststellen, opgenomen. Om te kunnen oordelen of bodemverontreiniging de bodemsaneringsnormen overschrijdt, moeten alle analysen uitgevoerd worden volgens de methode, vastgesteld in bijlage 5, of volgens een methode die door de OVAM gelijkwaardig wordt verklaard. Gezien de graad van bodemverontreiniging leidt tot het nemen van een aantal cruciale beslissingen, is de rechtszekerheid van de grondwater analyse zowel bij het oriënterend als het beschrijvend bodemonderzoek belangrijk.

Drinkwater

Besluit van de Vlaamse regering houdende reglementering inzake de kwaliteit en levering van water, bestemd voor menselijke consumptie, Belgisch Staatsblad, 13 december 2002. Dit besluit vervat de volledige omzetting van de Richtlijn 98/83/EG van de Raad van 3 november 1998 betreffende de kwaliteit van voor menselijke comsumptie bestemd water.

In het besluit staan diverse parameterwaarden gedefiniëerd die dienen getoetst te worden gebruikmakend van analysemethoden die voldoen aan de vooropgestelde eisen. Het voorstel van de eisen van de prestatiekenmerken voor metaalbepalingen in drinkwater wat momenteel voorgelegd is voor opname in Vlarem II, is toegevoegd in bijlage 1.

Ingeval het water niet aan de parameterwaarden voldoet, moeten de nodige herstelmaatregelen genomen worden om de kwaliteit weer op peil te brengen. De levering van voor menselijke consumptie bestemd water dat gevaar kan opleveren voor de volksgezondheid, wordt verboden of het gebruik ervan wordt ingeperkt waarbij alle nodige beschermingsmaatregelen worden genomen. Gezien het belang van de kwaliteit van het drinkwater voor de volksgezondheid, is een betrouwbare analyse noodzakelijk en bijgevolg dient hierbij rekening gehouden te worden bij de keuze van BBT.

Afvalwater

Per sector legt Bijlage 5.3.2. van Vlarem II sectorale lozingsvoorwaarden op voor bedrijfsafvalwater. In Afdeling 4.2.6. van Vlarem II is de beoordeling van de meetresultaten bij controle door de toezichthoudende overheid wettelijk vastgelegd. Hierbij wordt rekening gehouden met de prestatiekenmerken (precisie en juistheid) zoals vastgelegd in Bijlage 4.2.5.2. van Vlarem II. Momenteel is een actualisering van de referentiemethoden en de bijhorende prestatiekenmerken voor afvalwater conform Europese (EN) en internationale standaarden (ISO) lopende. Het voorstel van aanpassing van Bijlage 4.2.5.2. van Vlarem II met de eis van prestatiekenmerken voor de metaalanalysen wordt weergegeven in Bijlage 2.

De heffing op de waterverontreiniging vormt het hoofdstuk IIIbis van de wet van 26 maart 1971 inzake de bescherming van de oppervlaktewateren tegen verontreiniging. De heffing werd bij decreet van 21/12/1990 in voormelde wet ingevoegd en is laatst gewijzigd bij decreet van 24/12/2004 (gepubliceerd in het Belgisch Staatsblad dd. 31/12/2004).

In beide gevallen is de rechtszekerheid van de afvalwater analyse cruciaal en bijgevolg dient hierbij rekening gehouden te worden bij de keuze van BBT.

10.1 Duitsland

In Duitsland is de wetgeving omtrent 'Water' beschreven in de federale wet WHG – Wasserhaushaltsgesetz (Waterhuishoudingswet).⁵¹ Het toekennen en de opvolging van erkenningen van laboratoria voor het uitvoeren van wateranalysen is in Duitsland een bevoegdheid van de verschillende staten (Bundesländer). Technische vragen worden besproken in LAWA (Bundt/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser). De analytische vereisten voor de analyse van water zijn beschreven in het 'Fachmodul Wasser'.⁵² Het 'Fachmodul Wasser' onderscheidt drie verschillende matrixtypes i.e. afvalwater (AW), oppervlaktewater (OW) en grond- en niet gezuiverd water (GW) welke dienen geanalyseerd te worden volgens de technieken zoals beschreven in Tabel 52. Voor elke type matrix kan een erkenning worden aangevraagd.

Element	Referentie	Techniek	AW	OW	GW
Aluminium	DIN EN ISO 11885: 1998 (E22)	ICP-AES	Х	Х	Х
	DIN EN ISO 12020: 2000 (E25)	AAS	Х	Х	Х
	DIN 37406-E29: 1999	ICP-MS	Х	Х	Х
Arseen	DIN EN ISO 11969:1996 (D18)	HG-AAS	Х	Х	Х
	DIN EN ISO 11885: 1998 (E22)	ICP-AES	Х		
	DIN 37406-E29: 1999	ICP-MS	Х	Х	Х
	Volgens DIN 37405-D32: 2000	ET-AAS	Х	Х	Х
Lood	DIN 37406-E6: 1998	AAS	Х	Х	Х
	DIN EN ISO 11885: 1998 (E22)	ICP-AES	Х		
	DIN 37406-E16: 1990	Voltammetrie		Х	Х
	DIN 37406-E29: 1999	ICP-MS	Х	Х	Х
	DIN 37406-E6-3: 1981	AAS	Х		

Tabel 52: Analysetechniek i.f. v. matrixtype bij wateranalysen in Duitsland

Element	Referentie	Techniek	AW	OW	GW
Cadmium	DIN EN ISO 5961:1995 (E19)	AAS	Х	Х	Х
	DIN EN ISO 11885: 1998 (E22)	ICP-AES	Х		
	DIN 37406-E16: 1990	Voltammetrie		Х	Х
	DIN 37406-E29: 1999	ICP-MS	Х	Х	Х
Calcium	DIN EN ISO 11885: 1998 (E22)	ICP-AES	Х	Х	Х
	DIN 38406-E3: 2002	Complexometrisch	Х	Х	Х
	DIN EN ISO 7980: 2000 (E3a)	Vlam-AAS	Х	Х	Х
	DIN 37406-E29: 1999	ICP-MS	Х	Х	Х
Chroom	DIN EN ISO 11885: 1998 (E22)	ICP-AES	Х	Х	Х
	DIN EN 1233: 1996 (E10)	AAS	Х	Х	Х
	DIN 37406-E29: 1999	ICP-MS	Х	Х	Х
	DIN 37406-E22: 1988	ICP-AES	Х		
Ijzer	DIN EN ISO 11885: 1998 (E22)	ICP-AES	Х	Х	Х
	DIN 38406-E1: 1983	Fotometrie	Х	Х	Х
	DIN 37406-E29: 1999	ICP-MS	Х	Х	Х
	DIN 38406-E32: 2000	AAS	Х	Х	Х
Kalium	DIN 38406-E13: 1992	Vlam-AAS		Х	Х
	Volgens DIN EN ISO 5961: 1995 (E19)	AAS		Х	Х
	DIN EN ISO 11885: 1998 (E22)	ICP-AES		Х	Х
	DIN 37406-E29: 1999	ICP-MS		Х	Х
Koper	DIN EN ISO 11885: 1998 (E22)	ICP-AES	Х	Х	Х
	DIN 38406-E7: 1991	AAS	Х	Х	Х
	DIN 37406-E16: 1990	Voltammetrie	Х	Х	Х
	DIN 37406-E29: 1999	ICP-MS	Х	Х	Х
	DIN 37406-E22: 1988	ICP-AES	Х		
Mangaan	DIN EN ISO 11885: 1998 (E22)	ICP-AES			Х
	DIN 37406-E29: 1999	ICP-MS			Х
	DIN 38406-E33: 2000	AAS			Х
Natrium	DIN 37406-E14: 1992	Vlam-AAS		Х	Х
	Volgens DIN EN ISO 5961: 1995 (E19)	AAS		Х	Х
	DIN EN ISO 11885: 1998 (E22)	ICP-AES		Х	Х
	DIN 37406-E29: 1999	ICP-MS		Х	Х
Nikkel	DIN EN ISO 11885: 1998 (E22)	ICP-AES	Х	Х	Х
	DIN 37406-E11: 1991	AAS	Х	Х	Х
	DIN 37406-E29: 1999	ICP-MS	Х	Х	Х
	DIN 37406-E16: 1990	Voltammetrie	Х	Х	Х
	DIN 37406-E22: 1988	ICP-AES	Х		
Hg	DIN EN 1483: 1997 (E12)	Koude damp-AAS	Х	Х	Х
	DIN EN 12338: 1998 (E31)	AAS (amalgamatie)	Х	Х	Х
	DIN EN 13506: 2002 (E35)	AFS	Х	Х	Х
	DIN 37406-E29: 1999	ICP-MS	Х	Х	Х
	DIN 37406-E12-3: 1980	Mogelijke storingen	Х		
Zink	DIN EN ISO 11885: 1998 (E22)	ICP-AES	X	X	X
	DIN 37406-E8-1: 1980 [*]		Х	Х	Х
	DIN 37406-E16: 1990	Voltammetrie	Х	Х	Х

Element	Referentie	Techniek	AW	OW	GW
	DIN 37406-E29: 1999	ICP-MS	Х	Х	Х
Tin	DIN EN ISO 11885: 1998 (E22)	ICP-AES	Х		
	DIN EN ISO 5961: 1995 deel 3	AAS	Х		
	(E19)				
	DIN EN ISO 11969:1996 (D18)	HG-AAS	Х		
	DIN 37406-E29: 1999	ICP-MS	Х		
Boor	DIN EN ISO 11885: 1998 (E22)	ICP-AES	Х		Х
	DIN 38105-D17: 1981	Fotometrie	Х		Х
	DIN 37406-E29: 1999	ICP-MS	Х		Х
Magnesium	DIN EN ISO 11885: 1998 (E22)	ICP-AES		Х	Х
	DIN 38105-E3: 2002	Complexometrisch		Х	Х
	DIN EN ISO 7980: 2000 (E3a)	Vlam-AAS		Х	Х
	DIN 37406-E29: 1999	ICP-MS		Х	Х

* Opmerking dat Zn zowel in opgeloste als onopgeloste vorm aanwezig kan zijn

10.2 Nederland

In Nederland kunnen de laboratoria geaccrediteerd worden door de Raad van Accreditatie (RvA) tegen ISO/IEC 17025. Hierbij wordt het management systeem en de technische competentie van het laboratorium getoetst door onafhankelijk deskundigen. De omvang van de technische competentie, de scope, wordt voor elk laboratorium gepubliceerd op de RvA website (http://www.rva.nl) en is door iedereen raadpleegbaar zodat steeds kan nagegaan worden voor welke analysen het laboratorium een accreditatie heeft. De scope van de accreditatie specificeert voor het betreffende laboratoria het materiaal of de matrix waarin de analysen worden uitgevoerd, de type analysen of parameters en de methoden die hierbij worden gehanteerd. In Tabel 53 is een voorbeeld weergegeven van een beschrijving van de scope voor een accreditatie.

De laboratoria moeten aan het beoordelingsteam kunnen aantonen dat zij praktijkervaring hebben in de uitvoering van de testen uit de scope en dat deze testen op de juiste wijze gevalideerd zijn. De validatiegegevens moeten ter beschikking zijn van het beoordelingsteam.

Het laboratorium moet deelnemen aan de relevante interlaboratoriumonderzoeken voor de onderdelen van de scope, teneinde de beheersing van de methoden aan te tonen.

Nr.	Materiaal of Product	Verrichting/onderzoeksmethode	Intern referentienummer	
1	Grond-, oppervlakte- en drinkwater	Het bepalen van het gehalte aan metalen: ICP- AES Al, Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, P, Fe, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, Sn, V, Ag, Zn en S	Eigen methode, conform NEN 6426	
2	Afvalwater	Het bepalen van het gehalte aan metalen; microgolfontsluiting en ICP-AES Al, Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, P, Fe, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, Sn, V, Ag, Zn en S	Eigen methode, (ontsluiting eigen methode, meting conform NEN 6426)	
3	Eluaten, grond- en oppervlaktewater	Het bepalen van het gehalte aan Se en Sb: ICP- MS	Eigen methode	

 Tabel 53: Voorbeeld van scope voor accreditatie

Dit systeem laat de laboratoria toe om een accreditatie aan te vragen en te bekomen per matrixtype (drink-, grond-, oppervlakte- en afvalwater) en per parameterpakket.

11 BEST BESCHIKBARE TECHNIEK VOOR DE BEPALING VAN ZWARE METALEN IN WATER

11.1 Conservering

Een gedetailleerde beschrijving van de conservering van watermonsters is terug te vinden in paragraaf 3 op pagina 3.

Voor de conservering van de zware metalen (Al, Sb, As, Cd, Cr, Fe, Cu, Pb, Mn, Ni, Se, Ag en Zn) kan een plastic recipiënt gebruikt worden waarbij het watermonster dient aangezuurd te worden met HNO₃ (pH waarde van 1 à 2).

Voor de conservering van Hg is het noodzakelijk om een afzonderlijk monster te voorzien. Een conservering in een sterk oxiderend milieu is noodzakelijk. Hiervoor kan $K_2Cr_2O_7$ in HNO₃ of een BrCl oplossing (mengsel KBr/KBrO₃ in HCl) worden gebruikt.

De voorgeschreven conserveringsmethoden zullen worden opgenomen in WAC/I/A/010.

11.2 Ontsluitingsmethode

Een gedetailleerde beschrijving van de ontsluitingsmethoden voor watermonsters is terug te vinden in paragraaf 4 op pagina 4.

Voor de analyse van *drinkwatermonsters* kan de totaalconcentratie aan metalen rechtstreeks op het aangezuurde monster bepaald worden en dient geen destructie te worden uitgevoerd. Voor het element Hg is een ontsluiting niet noodzakelijk indien een conservering met BrCl wordt uitgevoerd, bij een conservering met HNO₃ en $K_2Cr_2O_7$ is een bijkomende destructie met BrCl of aqua regia aanbevolen om kwantitatief methylkwik te meten.

Grondwaters worden te velde gefiltreerd over een membraanfilter van 0.45μ m en het gehalte aan opgeloste metalen dient bepaald te worden. Een bijkomende destructie dient enkel uitgevoerd te worden indien na aanzuring nog zwevende stoffen visueel waarneembaar zijn. Voor het element Hg is een ontsluiting niet noodzakelijk indien een conservering met BrCl wordt uitgevoerd, bij een conservering met HNO₃ en K₂Cr₂O₇ is een bijkomende destructie met BrCl of aqua regia aanbevolen om kwantitatief methylkwik te meten.

Bij de analyse van *oppervlakte- en afvalwaters* dient het totaalgehalte aan metalen bepaald te worden en moet steeds een destructie worden uitgevoerd. In WAC/III/B/001 en WAC/III/B/002 staat de salpeterzuurdestructie respectievelijk de aqua regia destructiemethode beschreven. Voor het element Hg wordt een ontsluiting met BrCl of met aqua regia aanbevolen, onafhankelijk van de gebruikte conserveringsmethode.

Voor de bepaling van de elementen Al, As, Cd, Cr, Fe, Cu, Pb, Mn, Ni, Se en Zn kan zowel een salpeterzuur destructie als een aqua regia destructie worden toegepast voorafgaandelijk aan de analyse. Echter voor de elementen Al, Cr en Fe kunnen lagere waarden worden teruggevonden met de salpeterzuurdestructie dan met de aqua regia destructie.

Voor de elementen Ag en Sb moet steeds een aqua regia destructie worden toegepast. Bijgevolg strekt de aqua regia ontsluitingsmethode tot aanbeveling.

11.3 Analysemethode

De best beschikbare analysemethoden voor de bepaling van zware metalen in drink-, grond-, oppervlakte- en afvalwater is per element en per matrixtype beschreven in Tabel 54. Als vuistregel (streefwaarde) voor het vastleggen van de geschikte analysetechniek werd vooropgesteld dat de bepalingsgrensⁱ (resp. de aantoonbaarheidsgrensⁱⁱ) bekomen met deze analysetechniek hoogstens een vijfde (resp. een tiende) van de toetsingswaarde of normwaarde voor de gemeten monsters bedraagt. De aantoonbaarheidsgrenzen van de diverse elementen in deze studie zijn afgeleid uit de Internationale en Europese normmethoden in combinatie met beschikbare validatiegegevens, zoals beschreven in paragrafen 8 en 9. De aantoonbaarheidsgrenzen kunnen echter binnen een bepaalde analysetechniek variëren afhankelijk van het type toestel en de configuratie van een bepaalde analysetechniek. Bijgevolg zijn de onderstaande aanbevelingen richtinggevend en dient elk laboratorium op basis van validatiegegevens de geschiktheid van hun toegepaste analysetechniek aan te tonen.

Als referentiemethoden voor opname in het Compendium voor Analyse van Water (WAC) werden maximaal de huidige Europese en Internationale ontwikkelde normmethoden als basis genomen (EN en ISO normen ontwikkeld binnen CEN TC 230 en ISO TC 147).

Element	Referentie	Techniek	DW	GW	OW	AW
Aluminium	WAC/III/B/010	ICP-AES	Х	Х		Х
	ISO 17294-2:2004	ICP-MS	Х	Х		Х
	EN ISO 12020:2000	AAS – vlam	-	-		-
	EN ISO 15586:2003	AAS - grafiet	Х	Х		Х
Antimoon	WAC/III/B/010	ICP-AES	-	-		Х
	ISO 17294-2:2004	ICP-MS	Х	Х		Х
	EN ISO 15586:2003	AAS - grafiet	Х	Х		Х
	ASTM D 3697-02	Hydride - AAS	Х	Х		Х
Arseen	WAC/III/B/010	ICP-AES	-	(X)	Х	Х
	ISO 17294-2:2004	ICP-MS	Х	Х	Х	Х
	EN ISO 15586:2003	AAS - grafiet	Х	Х	Х	Х
	EN ISO 11969:1996	Hydride - AAS	Х	Х	Х	Х
Cadmium	WAC/III/B/010	ICP-AES	-	Х	-	Х
	ISO 17294-2:2004	ICP-MS	Х	Х	Х	Х
	EN ISO 5961:1994	AAS – vlam	-	-	-	-
	EN ISO 15586:2003 EN ISO 5961:1994	AAS - grafiet	Х	Х	Х	Х
Chroom	WAC/III/B/010	ICP-AES	Х	Х	Х	Х
	ISO 17294-2:2004	ICP-MS	Х	Х	Х	Х
	EN 1233:1996	AAS – vlam	-	-	-	-
	EN ISO 15586:2003 EN 1233:1996	AAS - grafiet	Х	Х	Х	X
Ijzer	WAC/III/B/010	ICP-AES	Х	Х	Х	Х

ⁱ De bepalingsgrens wordt gedefinieerd als zesmaal de standaardafwijking binnen een groep waarnemingen van een origineel watermonster met een lage concentratie van de parameter.

ⁱⁱ De aantoonbaarheidsgrens wordt gedefinieerd als driemaal de standaardafwijking binnen een groep waarnemingen van een origineel watermonster met een lage concentratie van de parameter.

Element	Referentie	Techniek	DW	GW	OW	AW
	ISO 17294-2:2004	ICP-MS	Х	Х	Х	Х
	EN ISO 15586:2003	AAS - grafiet	Х	Х	Х	Х
Koper	WAC/III/B/010	ICP-AES	Х	Х	Х	Х
-	ISO 17294-2:2004	ICP-MS	Х	Х	Х	Х
	ISO 8288:1986	AAS – vlam	Х	-	-	-
	EN ISO 15586:2003	AAS - grafiet	Х	Х	Х	Х
Kwik	EN 12338:1998 ISO 16590:2000	AAS (amalgamatie)	Х	Х	Х	Х
	EN 1483:1997 ISO 5666:1999	Koude damp-AAS	Х	Х	Х	Х
	WAC/III/B/014	AFS	Х	Х	Х	Х
Lood	WAC/III/B/010	ICP-AES	-	(X)	Х	Х
	ISO 17294-2:2004	ICP-MS	Х	Х	Х	Х
	ISO 8288:1986	AAS – vlam	-	-	-	-
	EN ISO 15586:2003	AAS - grafiet	Х	Х	Х	Х
Mangaan	WAC/III/B/010	ICP-AES	Х	Х	Х	Х
	ISO 17294-2:2004	ICP-MS	Х	Х	Х	Х
	EN ISO 15586:2003	AAS - grafiet	Х	Х	Х	Х
Nikkel	WAC/III/B/010	ICP-AES	-	Х	Х	Х
	ISO 17294-2:2004	ICP-MS	Х	Х	Х	Х
	ISO 8288:1986	AAS – vlam	-	-	-	-
	EN ISO 15586:2003	AAS - grafiet	Х	Х	Х	Х
Seleen	WAC/III/B/010	ICP-AES	-	-	-	-
	ISO 17294-2:2004	ICP-MS	Х	Х	Х	Х
	EN ISO 15586:2003	AAS - grafiet	Х	Х	Х	Х
	ISO 9965:1993	Hydride - AAS	Х	Х	Х	Х
Zilver	WAC/III/B/010	ICP-AES		Х		Х
	ISO 17294-2:2004	ICP-MS		Х		Х
	EN ISO 15586:2003	AAS - grafiet		Х		Х
Zink	WAC/III/B/010	ICP-AES		Х	Х	Х
	ISO 17294-2:2004	ICP-MS		Х	Х	Х
	ISO 8288:1986	AAS – vlam		-	Х	Х
	EN ISO 15586:2003	AAS - grafiet		Х	Х	Х

DW: drinkwater; GW: grondwater; OW: oppervlaktewater; AW: afvalwater Codering: X : techniek toepasbaar voor toetsing normwaarde, (X) : techniek toepasbaar afhankelijk van normkader - : techniek niet toepasbaar voor toetsing normwaarde, blanco: geen normwaarde ter beschikking

Deze resultaten tonen aan dat per element en per matrixtype de geschikte analysetechniek kan variëren. Indien ernaar gestreefd wordt dat per matrixtype de diverse elementen maximaal mogelijk met 1 analysetechniek worden gemeten kunnen een aantal aanbevelingen geformuleerd worden. Vanuit het oogpunt dat in de meeste gevallen meerdere elementen op 1 analysemonster dient gemeten te worden, geniet de ICP-AES of ICP-MS techniek de voorkeur boven de AAS techniek.

Wanneer het resultaat van de analyse wordt aangewend voor een rechtstreekse toetsing van de norm (drinkwaternorm, lozingsnorm, bodemsaneringsnorm), is het belangrijk om éénduidige methodieken aan te bevelen als best beschikbare techniek. Voor het analyseren van deze watermonsters zijn ook prestatiekenmerken gedefinieerd die opgenomen zijn in de wetgeving. Bijgevolg kunnen volgende best beschikbare technieken worden afgeleid voor de verschillende matrices:

Voor de bepaling van Hg in de verschillende matrixtypes kan steeds atomaire absorptie spectrometrie (AAS) met koude damp, AAS met amalgamatie of atomaire fluorescentie spectrometrie (AFS) worden toegepast.

Drinkwater

Voor het bepalen van de verschillende metalen in drinkwater (excl. Hg) wordt de ICP-MS als best beschikbare techniek aanbevolen.

Grondwater

Lage bodemsaneringsnormwaarden voor Pb $(20\mu g/l)$ en voor As $(20\mu g/l)$ zijn bepalend voor de keuze van de analysetechniek. De best beschikbare technieken voor het toetsen van de metaalconcentraties zijn ICP-AES of ICP-MS.

Afvalwater

Voor het analyseren van de metalen (excl. Hg en Se) in afvalwater wordt ICP-AES als best beschikbare techniek aanbevolen.

Voor de bepaling van seleen in afvalwater wordt de hydridegeneratietechniek gekoppeld aan AAS of ICP-AES aanbevolen.

In de kaderrichtlijn water worden veelal monitoringscampagnes uitgevoerd voor opvolging van de chemische toestand van het oppervlakte- of grondwater. Bijgevolg werden als best beschikbare technieken meerdere mogelijkheden aanbevolen.

Voor de bepaling van Hg in de verschillende matrixtypes kan steeds atomaire absorptie spectrometrie (AAS) met koude damp, AAS met amalgamatie of atomaire fluorescentie spectrometrie (AFS) worden toegepast.

Grondwater

Lage milieukwaliteitsnormen voor Sb $(10 \ \mu g/l)$ en Se $(10 \ \mu g/l)$ zijn bepalend voor de keuze van de analysetechniek. De best beschikbare techniek voor het toetsen van de metaalconcentraties is ICP-MS, en ICP-AES waarbij voor de bepaling van antimoon en seleen de hydridegeneratietechniek gekoppeld met AAS of met ICP-AES wordt aanbevolen.

Oppervlaktewater

Voor het analyseren van de verschillende metalen (excl. Cd, Hg, Sb en Se) in oppervlaktewater wordt zowel de ICP-AES alsook de ICP-MS techniek aanbevolen.

Om de huidige basismilieukwaliteitsnorm voor Cd in oppervlaktewaters te monitoren, kan de ICP-MS techniek aangewend worden of ICP-AES gebruikmakend van ultrasoon verstuiving.

Voor de bepaling van antimoon en seleen in oppervlaktewaters wordt zowel de ICP-MS als de hydridegeneratietechniek gekoppeld met AAS of met ICP-AES aanbevolen

12 REFERENTIES

² Milieuwetboek VLAREM II, 12de uitgave, 2005.

 3 EPA Method 1631, Revision B – 1999 : Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry.

⁴ J.L. Parker and N.S. Bloom, *Preservation and storage techniques for low-level aqueous mercury speciation*, Science of the Total Environment, 337, 2005, 253-263.

⁵ ISO 15587-2:2002 Water quality – Digestion for the determination of selected elements in water. Part 2: Nitric acid digestion.

⁶ ISO 15587-1:2002 Water quality – Digestion for the determination of selected elements in water. Part 1: Aqua regia digestion.

⁷ Website <u>www.anatec.be</u>.

⁸ T. Riley and A. Watson, *Polarography and other Voltammetric Methods*, Jon Wiley & Sons, England, 1987.

⁹ DIN 38 406 deel 16: Bestimmung von 7 Metallen (Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Thallium, Nickel, Cobalt) mittels Voltammetrie.

¹⁰ Guide to Inorganic Analysis, Brochure Perkin Elmer, 2004.

¹¹ NPR 6425 Nederlands praktijkrichtlijn – Atomaire-emissiespectrometrie met inductief gekoppeld plasma. Algemene richtlijnen, 1995.

¹² Nölte J., *ICP Emission Spectrometry – A pratical guide*, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2003.

¹³ S. Maestre, J. Mora, J.-L. Todoli and A. Canals, *Evaluation of several commercially available spray chambers for use in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., 1999, 14, 61-67.

¹⁴ EN ISO 11885:1997 Water quality - Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy.

¹⁵ ISO/DIS 11885:2005 Water quality – Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-AES).

¹⁶ EPA 200.7: 1998 Trace elements in water, solids, and biosolids by inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry.

¹⁷ ISO 17294-1: 2004 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines.

¹⁸ EN ISO 17294-2:2004 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 2: Determination of 62 elements.

¹⁹ EPA 200.8 Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma- mass spectrometry.

¹ Besluit van de Vlaamse regering houdende reglementering inzake de kwaliteit en levering van water, bestemd voor menselijke consumptie, 13 december 2002, gepubliceerd in het Belgisch Staatsblad van 31 december 2002.

²⁰ ISO 8288: 1986 Water quality - Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead - Flame atomic absorption spectrometric methods.

²¹ EN 1233: 1996 Water quality – Determination of chromium – Atomic absorption spectrometric methods.

²² EN ISO 5961: 1994 Water quality: Determination of cadmium by atomic absorption spectrometry.

 23 EN ISO 12020: 2000 Water quality – Determination of aluminium – Atomic absorption spectrometric methods.

²⁴ ISO 7980: 1996 Water quality – Determination of calcium and magnesium – Atomic absorption spectrometric method.

²⁵ EN ISO 15586: 2003 Water quality – Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace.

²⁶ EN ISO 11969: 1996 Water quality - Determination of arsenic - Atomic absorption spectrometric method (hydride technique).

²⁷ ISO 9965:1993 Water quality – Determination of selenium – Atomic absorption spectrometric method (hydride technique).

²⁸ ASTM D3697-02 Standard Test Method for Antimony in Water.

²⁹ EN 13506: 2001 Water quality – Determination of mercury by atomic fluorescence spectrometry.

³⁰ EN 12338: 1998 Water quality: Determination of mercury – enrichment methods by amalgamation.

 31 ISO 16590: 2000 Water quality - Determination of mercury – Methods involving enrichment by amalgamation.

³² EN 1483: 1997 Water quality – Determination of mercury.

³³ ISO 5666: 1999 Water quality: Determination of mercury.

³⁴ NEN 6432:1993 Water – Bepaling van het gehalte aan arseen met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (hydridegeneratietechniek). Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur.

³⁵ NEN 6433:1993 Water – Bepaling van het gehalte aan antimoon met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (hydridegeneratietechniek). Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur.

³⁶ NEN 6434:1993 Water – Bepaling van het gehalte aan seleen met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (hydridegeneratietechniek). Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur.

³⁷ J.S. Becker, *Trace and ultratrace analysis in liquids by atomic spectrometry*, Trends in Analytical Chemistry, vol 24, no 3, 2005, 243-254.

³⁸ D.Q. Hung, O. Nekrassova and R.G. Compton, *Analytical Methods for inorganic arsenic in water: a review*, Talanta, 64, 2004, 269-277.

³⁹ C.F. Petry, D. Pozebon and F.R.S Bentlin, *Evaluation of ICP-OES applicability for trace element determination in environmental samples*, Atomic Spectroscopy, vol 26 (1), jan/feb 2005.

⁴⁰ P. Pohl, *Hydride generation – Recent advances in atomic emission spectrometry*, Trends in Analytical Chemistry, vol 23, no 2, 2004.

⁴¹ R. Miravet, J.F. López-Sánchez and R. Rubio, *Comparison of pre-reducing agents for antimony determination by hydride generation atomic fluorescence spectrometry*, Anal. Chim. Acta, 511, 2004, 295-302.

⁴² O. Hirsch, *Comparison of classical hydride generatior and concomitant metals analyzer (CMA)*, ICP Optical Emission Spectroscopy Application Note 13, Jobin Yvon.

⁴³ A. Cosnier, G. Tyler and L. Goldstone, *Detection limits in water using assorted sample introduction systems*, ICP Optical Emission Spectroscopy Application Note 40, Jobin Yvon.

⁴⁴ T.T. Nham, *Water analysis using ICP-AES with an ultrasonic nebulizer*, ICP-AES Instruments at Work, Varian, ICP-8, december 1992.

⁴⁵ H. Gürleyük, R.C. Brunette, C.R. Howard, C. Schneider and R. Thomas, *Using dynamic reaction cell ICP-MS technology to determine the full suite of elements in rainwater sample*, Spectroscopy 20 (1), januari 2005.

⁴⁶ D.W. Koppenaal, G.C. Eiden and C.J. Barinaga, *Collision and reaction cells in atomic mass spectrometry: development, status and applications*, J. Anal. At. Spectrom., 2004, 19, 561-570.

⁴⁷ V. Camel, *Solid phase extraction of trace elements – review*, Spectrochimica Acta Part B, 58, 2003, 1177-1233.

⁴⁸ R.J.C. Brown and M.J.T. Milton, *Analytical techniques for trace element analysis: an overview*, Trends in Analytical Chemistry, vol 24, no 3, 2005, 266-274.

⁴⁹ J. Buffle and M.-L. Tercier-Waeber, *Voltammetric environmental trace-metal analysis and speciation: from laboratory to in situ measurements*, Trends in Analytical Chemistry, vol 24, no 3, 2005, 172-191.

⁵⁰ Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, 1998.

⁵¹ WHG - Wasserhaushaltsgesetz, <u>http://www.umwelt-online.de/recht/wasser/whg/whg_ges.htm</u>.

⁵² Fachmodul Wasser, <u>http://www.umweltdaten.landsh.de/nuis/wafis/allgemein/grundlagen.htm</u>.

Bijlage 1: Voorstel prestatiekenmerken drinkwater

parameter	aantoonbaarheidsgrens %	precisie %	juistheid %	Ref. meetmeth.
Aluminium	10	10	10	WAC/III/B
Antimoon	25	25	25	WAC/III/B
Arseen	10	10	10	WAC/III/B
Cadmium	10	10	10	WAC/III/B
Chroom	10	10	10	WAC/III/B
Koper	10	10	10	WAC/III/B
Ijzer	10	10	10	WAC/III/B
Lood	10	10	10	WAC/III/B
Mangaan	10	10	10	WAC/III/B
Kwik	20	10	20	WAC/III/B
Nikkel	10	10	10	WAC/III/B
Seleen	10	10	10	WAC/III/B
Natrium	10	10	10	WAC/III/B

Voorstel prestatiekenmerken drinkwaterparameters voor metalen

De juistheid wordt in % van de parameterwaarde uitgedrukt (zie ook opmerkingen 1 en 2bis). De precisie wordt in % van de parameterwaarde uitgedrukt (zie ook opmerekingen 2 en 2bis).

De aantoonbaarheidsgrens wordt in % van de parameterwaarde uitgedrukt (zie ook opmerking 3).

Voor de waterstofionenconcentratie geldt dat door middel van de toegepaste analysemethode met een juistheid van 0,2 pH-eenheid en een precisie van 0,2 pH-eenheid concentraties moeten kunnen worden gemeten die gelijk zijn aan de parameterwaarde. Voor de temperatuur geldt dat door middel van de toegepaste analysemethode met een juistheid van 0,5 °C en een precisie van 0,5 °C concentraties moeten kunnen worden gemeten die gelijk zijn aan de parameterwaarde.

<u>Opmerking 1</u>: Juistheid is de mate van overeenstemming tussen de (gemiddelde) waarde die verkregen werd uit een reeks analyse(n) (C_{exp}) en de werkelijke waarde (C_{ref}). Ze wordt bepaald uitgaande van gecertificeerd referentiemateriaal ofwel uitgaande van gedopeerde monsters. Als maat voor de juistheid gebruikt men de systematische afwijking die berekend wordt uit het verschil tussen gemeten waarde en werkelijke waarde en die verrekend wordt op de werkelijke waarde:

Systematische afwijking = $(C_{exp}-C_{ref})$ 100 %/ C_{ref}

In dit besluit zijn eisen met betrekking tot de systematische fout in % van de normwaarde opgenomen. De systematische fout moet voor een concentratie die overeenkomt met de normwaarde bepaald worden.

Deze term is ook nader gedefinieerd in ISO 5725.

<u>Opmerking 2</u>: Precisie is tweemaal de relatieve standaardafwijking verkrijgen bij het uitvoeren van herhalingsmetingen op identiek materiaal onder identieke voorwaarden, dat is binnen dezelfde meetreeks, door dezelfde analist, op hetzelfde meettoestel:

Precisie = 2.STD.100 %/C_{ref}

Deze term is ook nader gedefinieerd in ISO 5725.

<u>Opmerking 2bis</u>: De werkwijze voor de bepaling van de juistheid en precisie is als volgt: dopeer een blancomonster met de te bepalen parameter(s) in een concentratie, die gelegen is in de buurt van de normwaarde(n). In geval van organische verbindingen moet de dopering gebeuren, uitgaande van een oplossing in een watermengbaar solvent. Maak minstens 4 monsters aan. Analyseer en bepaal voor elke parameter het gemiddelde van de gemeten waarden en de standaardafwijking. Bereken de relatieve standaardafwijking. Bereken de systematische fout, relatief ten opzichte van de doperingswaarde, en de precisie, als zijnde tweemaal de relatieve standaardafwijking. Toets de systematische fout en de precisie aan de vereisten van dit besluit.

<u>Opmerking 3</u>: De aantoonbaarheidsgrens is die concentratie in het staal waarvan men met 95 % zekerheid kan stellen dat ze verschillend is van nul (of dat het gemeten signaal verschillend is van de ruis). De aantoonbaarheidsgrens wordt bepaald op basis van:

a) ofwel vijfmaal de standaardafwijking, behorende bij een reeks herhalingsmetingen (minimaal7) van een blancostaatl:

 $AG = 5.STD_{bl}$

b) ofwel driemaal de standaardafwijking, behorende bij een reeks herhalingsmetingen van een reëel staal met een lage parameterconcentratie: maak of basis van bijvoorbeeld de signaalruisverhouding voor een lage concentratie van een gedopeerd monster een inschatting van de aantoonbaarheidsgrens (bijvoorbeeld 1,5*Peak-to-peak-ruisgrootte*concentratie/piekhoogte). Dopeer een staal met een concentratie van 1 tot 3 maal de geschatte aantoonbaarheidsgrens. Analyseer het staal 7 maal en bereken de standaardafwijking STD, eventueel na toepassing van een uitbijtertest. Bereken de aantoonbaarheidsgrens als:

AG = 3.STD

Ga na of de verkregen aantoonbaarheidsgrens niet te veel afwijkt van de gedopeerde waarde (meer dan 3 maal). Als dat het geval is, herneem dan de procedure met een meer geschikte concentratie. Druk de aantoonbaarheidsgrens uit in het percentage van de normwaarde en toets aan de vereisten van dit besluit.

Bijlage 2: Voorstel prestatiekenmerken bijlage 4.2.5.2 van Vlarem II
parameter	rapportage grens	precisie	juistheid	Ref. meetmeth.
Anorganische parameters				
Elementen				
arseen	15 μg/l	20 %	10 %	WAC/III/B
chroom	10 µg/l	20 %	10 %	WAC/III/B
koper	25 μg/l	20 %	10 %	WAC/III/B
lood	25 μg/l	20 %	10 %	WAC/III/B
nikkel	10 µg/l	20 %	10 %	WAC/III/B
zilver	10 µg/l	20 %	10 %	WAC/III/B
zink	25 μg/l	20 %	10 %	WAC/III/B
cadmium	2 μg/l	20 %	10 %	WAC/III/B
kwik	0,25 μg/l	20 %	20 %	WAC/III/B
ijzer	50 μg/l	20 %	10 %	WAC/III/B
mangaan	20 µg/l	20 %	10 %	WAC/III/B
seleen	5 μg/l	20 %	10 %	WAC/III/B
barium	10 µg/l	20 %	10 %	WAC/III/B
antimoon	20 µg/l	20 %	10 %	WAC/III/B
tin	40 µg/l	20 %	10 %	WAC/III/B
aluminium	100 µg/l	20 %	10 %	WAC/III/B
kobalt	10 µg/l	20 %	10 %	WAC/III/B
molybdeen	20 µg/l	20 %	10 %	WAC/III/B
titanium	20 µg/l	20 %	10 %	WAC/III/B
cerium	100 µg/l	20 %	10 %	WAC/III/B
fosfor	150 µg/l	20 %	10 %	WAC/III/B
boor	200 µg/l	20 %	10 %	WAC/III/B

Voor de controle op de naleving van de emissiegrenswaarden, dient voor de volgende parameters (metalen) de referentiemeetmethode met waarnemingsdrempels, precisie en nauwkeurigheid toegepast zoals hierna aangegeven: