

Afd. Zware Metalen 1982-09-20
VERSLAG 82.77 Pr.nr. 505.0500
Onderwerp: Bepaling van arseen in grond
 m.b.v. atoomabsorptie spectro-
 metrie in combinatie met een
 hydride systeem
Bijlage: Intern Analysevoorschrift ZM-1.

Verzendlijst: directeur, sektorhoofden (3x), Direktie VKA, afd. Zware
Metalen (6x), afd. Normalisatie (Humme), Projektadmini-
stratie, Projektleider (V.d. Veen).

Projekt: Ontwikkeling methoden voor het aantonen en bepalen van
diverse zware metalen en spoorelementen

Onderwerp: Bepaling van arseen in grond m.b.v. atoomabsorptie spectro-
metrie in combinatie met een hydride systeem.

Doel:

Het ontwikkelen van een snelle eenvoudige destructiemethode voor de
bepaling van totaal arseen in grond.

Samenvatting:

Voor de bepaling van arseen in grond zijn een 10-tal destructie-
methoden onderzocht, waarbij de verkregen destruatens m.b.v.
hydride-AAS bij 193.7 nm werden gemeten. Hierbij werd gebruik gemaakt
van een door de IAEA gecertificeerd grondmonster en een 5-tal gronden,
afkomstig van de RIJP.

Conclusie:

Een destructie met H_2SO_4/HNO_3 levert de meest juiste resultaten op
voor de onderzochte monsters. Aan de hand van referentiemonsters
(verschillende grondsoorten waaronder een gecertificeerd monster van
IAEA) werd gemiddeld een terugvindingspercentage van 104% gevonden.
Recovery-experimenten leverden een gemiddeld percentage van $(102 \pm 11)\%$ op.

Verantwoordelijk: drs N.G. van der Veen *AA*

Samensteller: drs N.G. van der Veen

Medewerkers: mw A.C.M. Driessen, J.C. Moraal

Statistisch medewerker: mw G.A. Werdmuller

Projectleider: drs N.G. van der Veen

1. Inleiding

Arseen is een cumulatief vergif en carcinogeen en kan bij mens en dier schade veroorzaken aan o.a. het zenuwstelsel, het maagdarmkanaal, huid en lever. Daarom is het van belang een goed inzicht te hebben in het voorkomen van arseen in voedings- en voeder gewassen. In de keten bodem-plant-dier-mens is het belangrijk te weten wat het gehalte van arseen in de bodem is, om zodoende een mogelijk inzicht te verkrijgen in de manier waarop gehalten in gewassen beïnvloed worden.

Doel van het onderzoek is dan ook om een juiste methode te ontwikkelen voor de bepaling van totaal arseen in grond, die, mede in verband met het feit dat veel gegevens nodig zijn van een verscheidenheid aan gronden waarop diverse gewassen zijn geteeld, snel en eenvoudig is. In de literatuur zijn diverse methoden beschreven, waarbij arseen door- gaans met hydride-AAS wordt gemeten. De diverse methoden verschillen doorgaans in destructiemethoden. Methoden die gebruikt worden voor hydride-vormende elementen zijn o.a. de bomdestructie (1,2,3), een destructie met salpeterzuur in combinatie met zwavelzuur (4,5) of perchloorzuur (6,7,8), terwijl ook wel zwavelzuur in combinatie met waterstofperoxide wordt gebruikt. Droge verassingen vinden toepassing bij o.a. het onderzoek van voedingsmiddelen (9,10).

In het onderhavige onderzoek zijn een 10-tal methoden onderzocht, waarbij de voorkeur uit ging naar een destructie bij lage temperatuur, dit mede naar aanleiding van een onderzoek naar kwik in grond, waaruit bleek, dat bij een "destructie" met $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ bij kamertemperatuur, kwik in grond bepaald kan worden (11), zij het met een vrij grote spreiding. De gebruikte methoden zijn een destructie met HNO_3 onder diverse omstandigheden, een droge verassing m.b.v. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, een destructie met HNO_3 in combinatie met HCl , HClO_4 of H_2SO_4 , een destructie met HCl , zoals wel gebruikt wordt bij de bepaling van lood, cadmium en nikkel in grond en een destructie met H_2SO_4 in combinatie met H_2O_2 . Tevens wordt nagegaan, of elementen storing geven op het gemeten signaal van arseen. In een bijlage wordt een uitvoerige beschrijving gegeven van de uiteindelijk te gebruiken methode.

2. Principe van de methode

2.1 Destrukctie van het monster

2.1.1 Nat-chemische destructie

Bij een nat-chemische destructie in aanwezigheid van HNO_3 , al dan niet in combinatie met HCl , HClO_4 of H_2SO_4 en bij de droge verassing met $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ kan H_3AsO_4 gevormd worden volgens:



Voor deze reactie is $\log K = 38$, waarin K de evenwichtsconstante is.

Bij een destructie met H_2SO_4 in combinatie met H_2O_2 kan eveneens H_3AsO_4 gevormd worden omdat $\log K = 40$.

Bij een destructie met HCl kan arseen voorkomen in de 3- of 5-waardige vorm, afhankelijk van het voorkomen in het te onderzoeken monster.

Laatstgenoemde destructie heeft het nadeel dat vluchtig AsCl_3 (b.p. 130°C) gevormd kan worden.

2.2 Meting van arseen

2.2.1 Reduktie tot 3-waardig arseen

5-waardig arseen wordt met behulp van KI en HCl gereduceerd naar de 3-waardige vorm volgens:

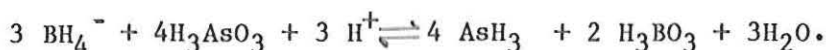


Voor deze reactie is $\log K = 1.5$.

Chloride is niet in staat 5-waardig arseen te reduceren tot de 3-waardige vorm omdat $\log K = -26$.

2.2.2 Vorming van arseenhydride

3-waardig arseen wordt met behulp van natriumboorhydride omgezet tot arseenhydride volgens:



Voor deze reactie is $\log K = 280$. Het gevormde AsH_3 is vluchtig (b.p. -55°C). Deze reactie doet de reactie vermeld onder 2.2.1 naar rechts aflopen.

Het gevormde AsH_3 wordt onder een stikstofstroom in een kwartscuvet op 1000°C geleid, waarbij ontleding in vrije arseenatomen plaatsvindt. De gevormde atomen worden aangestraald met straling afkomstig van een arseenlamp (EDL). De gekozen golflengte is 193.7 nm. De mate van absorptie van deze straling is een maat voor de hoeveelheid aanwezig arseen in het monster.

2.2.3 Matrix-invloeden

Uit de literatuur is bekend dat verschillende ionen storen als HCl na NaBH_4 wordt toegevoegd (12) aan het reaktievat waarin AsH_3 wordt gevormd. Deze storing uit zich doorgaans door een signaalonderdrukking. Wordt eerst HCl toegevoegd en vervolgens NaBH_4 , dan kan, afhankelijk van het gebruikte hydride-systeem, nog wel een signaalonderdrukking optreden, maar doorgaans in veel mindere mate (12,13).

3. Monsterinformatie

Voor het onderzoek van arseen in grond werd uitgegaan van een zes-tal monsters. Eén monster was een referentiemonster afkomstig van IAEA (International Atomic Energy Agency) en gecodeerd als Soil-5, de resterende monsters waren afkomstig van de RIJP (Rijksdienst voor de IJsselmeerpolders). Het gecertificeerde referentiemonster Soil-5 heeft een gehalte aan arseen van $93,9 \pm 7,5$ mg/kg, een aanbevolen waarde met een relatieve hoge graad van betrouwbaarheid. De gehalten in de grondmonsters afkomstig van de RIJP zijn bepaald via een destructie met $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ en een meting van het arseen-zilverdiethyldithiocarbamaat complex bij 526 nm. De gevonden gehalten worden in tabel I gegeven, tezamen met enkele andere gegevens.

Tabel I Monsterinformatie

Code grond	Herkomst	% van de stoofdroge grond				Arseen in mg/kg stoofdr.grond
		CaCO_3	Humus	Slib	Lutum	
Soil 5	IAEA	-	-	-	-	$93,9 \pm 7,5$
1	Beemster	< 0,5	9,7	61,7	39,4	20,5
2	Flevopolder	10,2	3,2	49,2	29,7	14,8
3	Flevopolder	8,6	4,3	35,1	19,4	16,3
4	Flevopolder	6,4	1,6	16,5	9,1	17,1
5	Veluwe	< 0,5	7,9	5,5	2,9	3,2

4. Experimenteel gedeelte

4.1 Apparatuur

Er werd gebruik gemaakt van een Perkin-Elmer Model 300 atoom absorptie spectrofotometer voorzien van een MHS-1 hydride-generator systeem in combinatie met een kwartscel.

Tabel II geeft de meetparameters.

Tabel II: Meetparamters.

Parameter

Lichtbron	: EDL.
Golflengte	: 193,7 nm.
Vermogen	: 8 W.
Spectrale spleetbreedte	: 0,7 nm.
Backgroundcorrectie	: neen.
Temperatuur kwartscuvet	: 1000°C.
Reagenspomp	: 2,5 ml.
Analyseprogramma	: HYD PROG I.

4.2 Reagentia

De bij dit onderzoek gebruikte zuren, te weten HNO_3 , HCl , HClO_4 en H_2SO_4 hebben suprapur kwaliteit, evenals H_2O_2 .

Water heeft Millipore kwaliteit.

Het bij de droge verassing gebruikte $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ heeft eveneens suprapur kwaliteit.

Voor de meting van arseen zijn de volgende oplossingen nodig:

KI-oplossing : 4 g KI (p.a.) wordt opgelost in water en aangevuld tot 25 ml.

NaBH_4 -oplossing: 16 g NaBH_4 (p.a.) wordt onder toevoegen van 1,5 g NaOH (p.a.) opgelost in water en aangevuld tot 250 ml.
(De oplossing wordt dagelijks vers bereid.)

Arseenstandaardoplossing 0,1 ppm: 1 ml van een 1000 ppm standaardoplossing wordt verdund tot 100 ml. Van deze verkregen oplossing wordt wederom 1 ml gepipetteerd en verdund tot 100 ml.

4.3 Destruktiemethoden

I. Teflon bomdestruktie:

0,2 g grond wordt afgewogen in een teflon bom en met 1,5 ml HNO_3 gedurende 3 uur bij 140°C gedestruëerd. Het destruaat wordt na afkoelen overgespoeld in een maatkolf van 50 ml.

II. HNO_3 , 1 nacht op kamertemperatuur

0,5 g grond wordt afgewogen in een reageerbuis. 7 ml HNO_3 wordt toegevoegd. Na 1 nacht staan bij kamertemperatuur wordt overgespoeld in een maatkolf van 50 ml.

III. HNO_3 , waterbad

0,2 g grond wordt afgewogen in een reageerbuis. 7 ml HNO_3 wordt toegevoegd. Na 3 uur staan in een kokend waterbad wordt het destruaat na afkoelen overgespoeld in een maatkolf van 50 ml.

IV. HNO_3 , "Knapp-automaat" voor natte destruktie

0,5 g grond wordt afgewogen in een buis bestemd voor destruktie in de Knapp-automaat. 5 ml HNO_3 wordt toegevoegd en gedurende 3 uur bij 150°C gedestruëerd. Na afkoelen worden de buizen tot de merkstreep, d.i. 40 ml, aangevuld.

V. Droge verassing

1 g grond wordt met 4 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ingewogen in een bekersglas van 250 ml. Na toevoegen van 5 ml HNO_3 wordt op een kookplaat ingedampt tot droog. Vervolgens wordt in een moffeloven geprogrammeerd verast bij een temperatuur oplopend tot 450°C (programmeersnelheid $50^\circ\text{C}/\text{uur}$). Het monster wordt 2 maal naverast met 5 ml HNO_3 . Na afkoelen en oplossen wordt overgespoeld in een maatkolf van 100 ml.

VI. HNO_3/HCl (3:1) (koningswater), 1 nacht op kamertemperatuur

0,2 g grond wordt in een reageerbuis ingewogen, waarna 7 ml koningswater wordt toegevoegd. Na 1 nacht staan bij kamertemperatuur wordt overgespoeld in een maatkolf van 50 ml.

VII. $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ (2:1), 1 nacht op kamertemperatuur

0,2 g grond wordt in een reageerbuis ingewogen, waarna 7 ml

$\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ (2:1) wordt toegevoegd. Na 1 nacht staan bij kamertemperatuur wordt overgespoeld in een maatkolf van 50 ml.

VIII. $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, afroken tot nevels

0,5 g grond wordt in een erlenmeyer van 250 ml afgewogen. Er wordt 20 ml geconcentreerd HNO_3 en 10 ml H_2SO_4 (1:1) toegevoegd, benevens enkele glasparsels. De oplossing wordt op een vlam ingedampt tot er zwavelzure nevels ontstaan. Enkele druppels HNO_3 worden toegevoegd en wederom ingedampt tot nevelvorming. Dit proces wordt herhaald tot het destruaat wit is. Na afkoelen wordt voorzichtig 35 ml water toegevoegd. Vervolgens wordt na afkoelen overgespoeld in een maatkolf van 100 ml.

IX. HCl 25%, waterbad

0,2 g grond wordt in een reageerbuis ingewogen. 6 ml HCl en 2 ml water wordt toegevoegd. Na 3 uur staan in een kokend waterbad wordt het destruaat na afkoelen overgespoeld in een maatkolf van 50 ml.

X. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$

0,5 g grond wordt in een Kjeldahl-kolf van 100 ml ingewogen. 5 ml H_2O_2 wordt toegevoegd benevens enkele glasparsels en vervolgens voorzichtig 2,5 ml H_2SO_4 (denk om bruisen). Op een vlam wordt voorzichtig verwarmd en gedestruueerd met H_2O_2 tot het destruaat wit is. Na afkoelen wordt 5 ml water toegevoegd en ingedampt tot nevelvorming. Na afkoelen wordt overgespoeld in een maatkolf van 100 ml.

4.4 Arseenbepaling

Van de onder de beschreven destructiemethoden I t/m X verkregen destruatens wordt 0,2 ml in een reaktievat van het hydridesysteem gebracht. Er wordt 5 ml 7,5% HCl en 0,25 ml 16% KI toegevoegd. Via een automatisch werkende doseerpomp wordt 2,5 ml 6,4% NaBH_4 in 0,6% NaOH toegevoegd. Het t.g.v. deze laatste toevoeging ontstane AsH_3 wordt onder een stikstofstroom in de kwartscuvet op 1000°C geleid, waarna bij 193,7 nm de absorptie wordt gemeten.

De berekening van het arseengehalte vindt plaats door middel van metingen met standaardadditie. Daartoe wordt in een reaktievat waarin zich reeds 0,2 ml destruaat bevindt, 0,2 ml van een 0,1 ppm standaardoplossing van arseen toegevoegd en behandeld als boven is aangegeven. Tevens wordt bij de bepaling een blanco meegenomen. Gemeten wordt in het lineaire gebied dat bepaald wordt door 10, 20, 50 en 100 ng arseen in het reaktievat te brengen, waarin zich reeds 5 ml 3% HCl bevindt.

4.5 Matrix invloeden

Van een 9-tal elementen, t.w. Zn, Cr, Cu, Fe, Pb, Ni, Cd, Co en Hg wordt de invloed op het signaal nagegaan. Daartoe zijn twee kationenoplossingen gemaakt, waarvan de concentraties zijn aangegeven in tabel VI. De oplossingen worden met HCl op een zuursterkte van 3% gebracht. Van oplossing I werd 5 ml overgebracht in het reaktievat. Hieraan werd 20 respektievelijk 2 ng arseen, afkomstig van een arseenstandaardoplossing toegevoegd (d.i. 0,2 ml van 0,1 resp. 0,01 ppm standaard). Na toevoegen van KI en NaBH_4 (zie onder 4.4) werd de absorptie gemeten. Vervolgens werd de absorptie van oplossing II op bovenstaande wijze gemeten.

Tevens werd de invloed van seleen gemeten bij een concentratie van dit element in de matrix van 4 respektievelijk 40 mg/l.

4.6 Recoveries

Recoveries worden bepaald door aan de ingewogen te onderzoeken monsters bekende hoeveelheden arseen, afkomstig van een arseenstandaardoplossing, toe te voegen. Deze hoeveelheden bedroegen 1 respektievelijk 10 en 20 ng.

5. Resultaten en discussie

Tabel II geeft de gemiddelde waarden voor arseen in de 6 onderzochte gronden voor de destruktie methoden I t/m X. Tevens zijn standaarddeviaties en aantal waarnemingen opgenomen. Uit deze tabel blijkt dat methoden II (extraktie met HNO_3 gedurende 1 nacht bij kamertemperatuur) en VII (extraktie met $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ gedurende 1 nacht bij kamertemperatuur) duidelijk te lage gehalten oplevert voor Soil-5. De overige 5 grondmonsters zijn met deze methoden niet geanalyseerd.

Methode V (droge verassing met $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) levert voor alle gronden te lage gehalten op. Methode VI (extraktie met HNO_3/HCl gedurende 1 nacht op kamertemperatuur) levert voor Soil-5 goede resultaten op, alsmede voor grondmonster 4. Voor de overige grondmonsters worden te lage waarden gevonden, met name voor grondmonster 5. Uit bovenstaande blijkt dat een extraktie bij kamertemperatuur en een droge verassing geen juiste resultaten oplevert voor totaalgehalten van arseen in grond.

Tabel III geeft resultaten voor de methoden I, III, IV, VIII, IX en X, waarin het gevonden gehalte uitgedrukt is als percentage van het opgegeven gehalte (opbrengst). Uit deze tabel blijkt dat de methoden III, IV en IX gemiddeld de laagste opbrengsten geven. Bij vergelijking van methoden III en IV lijkt de temperatuur invloed te hebben op de gevonden opbrengsten. Bij de bomdestruktie ligt de gemiddelde opbrengst goed. Grondmonsters 2, 3 en 5 geven echter te lage gehalten. Methoden VIII en X geven gemiddeld de beste opbrengsten, respectievelijk 104 en 100%. Grondmonster 5 geeft echter een te lage opbrengst bij methode X. Worden de opbrengsten voor de afzonderlijke grondmonsters, verkregen met methoden VIII en X met elkaar vergeleken, dan geeft methode X soms hogere afwijkingen te zien, oplopend tot 114%. Een praktisch bezwaar bij methode X is het sterke bruisen dat optreedt bij toevoegen van H_2O_2 .

In tabel III zijn tevens gewogen gemiddelden opgenomen, dat wil zeggen het gemiddelde van alle afzonderlijke opbrengsten per methode. Verder is de spreiding tussen alle opbrengsten binnen de monsters (S_b) opgenomen alsmede de spreiding van de opbrengsten tussen de monsters (S_t). Methode VIII geeft duidelijk de laagste waarde voor de spreiding tussen de monsters ($S_t = 1,7\%$) terwijl de waarden voor de spreiding binnen de monsters elkaar weinig ontlopen per methode.

De totale spreiding S van een opbrengst voor een willekeurig monster volgt uit de combinatie van S_b met S_t . Methode VIII levert dan de beste resultaten op ($S = 11,6\%$).

Methode VIII is dan ook een methode die de beste resultaten geeft voor de bepaling van totaal arseen in grond.

Tabel IV geeft recoveries in % bij toevoegen van bekende hoeveelheden arseen-standaardoplossing aan de onderzochte grondmonsters.

Gemiddeld ligt de recovery op $(102 \pm 11) \%$.

Tabel V geeft de resultaten van de invloed van de matrix op het signaal, bij toevoeging van seleen aan het milieu waarin gemeten wordt.

Tevens is de invloed van een aantal kationen nagegaan. Tabel VI geeft de samenstelling van twee gebruikte kationenoplossingen I en II.

Kationenoplossing I is dusdanig gekozen dat de concentraties in de oplossing waarin arseen gemeten wordt, ongeveer die concentraties zijn, die verwacht mogen worden als zuiveringsslib, dat voldoet aan de gestelde toleranties (14), gedestruueerd zou worden. Voor kationenoplossing II is een 10-voudige overmaat gekozen. De keuze van cobalt is arbitrair. Uit tabel V volgt, dat bij de bepaling van arseen in zuiveringsslib de genoemde elementen geen signaalonderdrukking geven. Bij kationenoplossing II neemt het signaal met 20% af. Omdat de metingen van arseen met standaardadditie worden uitgevoerd, heeft deze signaalonderdrukking slechts invloed op de detectiegrens.

De destructie van grond met H_2SO_4/HNO_3 voor de bepaling van arseen werd ook op gewasmonsters toegepast (4). Dit leverde goede resultaten op. Aangenomen mag worden dat, mede op grond van het onderzoek naar signaalonderdrukking door kationen, ook zuiveringsslib met deze methode onderzocht kan worden op arseen.

Het lineaire bereik waarin gemeten kan worden strekt zich uit tot 50 ng arseen.

6. Samenvatting en conclusies

Voor de bepaling van arseen in grond zijn een 10-tal destructiemethoden onderzocht. De verkregen destruataten werden m.b.v. hydride-AAS gemeten. Een destructie met H_2SO_4/HNO_3 levert de meest juiste resultaten voor de onderzochte monsters op. Aan de hand van referentiematerialen (verschillende grondsoorten waaronder een gecertificeerd monster van IAEA) werd gemiddeld een terugvindingspercentage van 104% gevonden.

Recovery-experimenten leverden een gemiddeld percentage van $(102 \pm 11)\%$ op.

7. Literatuur

1. Holak, W., J. Assoc. Off. Anal. Chem. 63 (1980) 485-495.
2. Scheubeck, E., Gehring, J., Pickel, M.
Fresenius Z. Anal. Chem. 297 (1979) 113-116.
3. Stoeppler, M., Backhaus, F.
Fresenius Z. Anal. Chem. 291 (1978) 116-120.
4. Thompson, A.J., Thoresby, P.A., Analyst 102 (1977) 9-16.
5. Seltner, H.D., Linder, H.R., Schreiber, B.
Intern. J. Environ. Anal. Chem. 10 (1981) 7-12.
6. Azad, J., Kirkbright, G.F., Snook, R.D.
Analyst 104 (1979) 232-240.
7. Subramanian, K.S., Fresenius Z. Anal. Chem. 305 (1981) 382-386.
8. Azad, J., Kirkbright, G.F., Snook, R.D.
Analyst 105 (1980) 79-83.
9. Tam, G.K.H., Lacroix, G., J. Assoc. Off. Anal. Chem. 65 (1982)
647-650.
10. Holak, W., J. Assoc. Off. Anal. Chem. 59 (1976) 650-654.
11. Ruig, W.G. de, Polman, Th.H.G., Methode voor het bepalen van kwik
in grondmonsters.
RIKILT-Verslag 81.37 1980.
12. Pierce, F.D., Brown, H.R., Anal. Chem. 48 (1976) 693-695.
13. Pierce, F.D., Brown, H.R., Anal. Chem. 49 (1977) 1417-1422.
14. Unie van Waterschappen. Richtlijn voor de afzet van vloeibare
zuiveringsslib ten behoeve van gebruik op bouw- en grasland.
Februari 1980.

Tabel II Analyseresultaten voor 6 gronden, onderzocht met 10 methoden

Code grond		Soil 5	1	2	3	4	5
Destruk- tief- methode	kengroot- heid	opgegeven gehalte in mg/kg					
		93,9 ± 7,5	20,5	14,8	16,3	17,1	3,2
I	X	106	19,7	12,9	15,0	18,9	2,3
	S _X	9,8	1,9	0,8	4,5	3,4	0,1
	N	9	3	3	3	3	3
II	X	56,5	---	---	---	---	---
	S _X	8,3					
	N	10					
III	X	100	14,2	9,0	12,2	14,1	2,1
	S _X	11,9	1,1	1,6	1,6	1,0	0,3
	N	22	5	4	4	4	4
IV	X	93,4	14,4	12,8	12,6	17,2	2,6
	S _X	11,9					
	N	14	1	1	1	1	1
V	X	62,3	11,7	5,4	8,3	9,7	2,5
	S _X	10,3	0,4	2,0	1,9	0,6	0,1
	N	6	2	2	2	2	2
VI	X	96,9	18,2	11,8	13,0	16,4	1,5
	S _X	12,6					
	N	12	1	1	1	1	1
VII	X	50,4	---	---	---	---	---
	S _X	7,8					
	N	10					
VIII	X	92,7	22,0	15,3	17,5	17,7	3,2
	S _X	10,6	1,9	0,8	1,0	0,7	0,6
	N	7	10	8	7	6	7
IX	X	92,4	20,5	9,3	14,3	17,1	2,4
	S _X	14,1					
	N	4	1	1	1	1	1
X	X	107	22,0	15,1	16,4	19,0	2,3
	S _X	10,7	2,5	1,3	0,9	1,6	0,3
	N	2	3	3	3	3	3

Tabel III. Analyseresultaten voor 6 gronden, onderzocht met 6 methoden

Resultaten opgegeven als $\frac{\text{gevonden gehalte}}{\text{opgegeven gehalte}} \times 100\%$

Nr. methode		I	III	IV	VIII	IX	X
Destructie methoden		HNO ₃ gec.			HNO ₃ /H ₂ SO ₄	HCL	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂
Monster-informatie		bondes-trukkie	waterbad	Knapp-automaat	afroken tot SO ₃ nevels	25% water-bad	afroken tot SO ₃ nevels
Code monster	opgegeven gehalte	140°C 3 uur	3 uur	150°C 3 uur		3 uur	
Soil 5	93,9 ± 7,5	112,9(9)	106,5(22)	99,5(14)	98,7(7)	98,4(4)	114,0(2)
1	20,5	96,1(3)	69,3(5)	70,2(1)	107,3(10)	100,0(1)	107,3(3)
2	14,8	87,2(3)	60,8(4)	86,5(1)	103,4(8)	62,8(1)	102,0(3)
3	16,3	92,0(3)	74,8(4)	77,3(1)	107,4(7)	87,7(1)	100,6(3)
4	17,1	110,5(3)	82,5(4)	100,6(1)	103,5(6)	100,0(1)	111,1(3)
5	3,2	71,9(3)	65,6(4)	81,2(1)	100,0(7)	75,0(1)	71,9(3)
gewogen gemiddelde		99,4	88,9	95,1	104,2	91,0	100,2
S _b		13,7	11,0	12,7	11,5	15,0	9,5
S _t		14,4	22,0	9,0	1,7	6,8	14,6
S		19,9	24,6	15,6	11,6	16,5	17,4

() = aantal waarnemingen

Tabel IV Recoveries in % bij toevoegen van arseen-standaardoplossing
aan grondmonsters

Code grondmonster	ng arseen toegevoegd		
	1	10	20
Soil 5		99	100
1		115	109
		106	
2		98	106
		116	98
		118	
		94	
		80	
3		89	
		102	
4		115	
		102	
		117	
5	87 90		
gem.	(102 $\pm$ 11) %		

Tabel V. Invloed van matrix op signaal, uitgedrukt als % signaalonderdrukking

ng As	Matrix	Piekhoogte x gevoeligheid recorder			% Signaal- onderdrukking
		gemiddelde	spreiding	n	
20	-	244	235 - 250	12	0
20	4 mg Se/l	251	247 - 252	4	0
20	4 mg Se/l	240	237 - 242	4	0
20	Kationenoplossing I	242	240 - 244	4	0
20	Kationenoplossing II	192	186 - 196	2	20
2	Kationenoplossing II	19,0	19,0 - 19,0	2	20
2	-	23,5	20,0 - 27,0	2	0

Tabel VI. Samenstelling kationenoplossingen

Element	Concentraties in mg/l	
	Kationenoplossing I	Kationenoplossing II
Zn	20	200
Cr	5	50
Cu	5	50
Fe	5	50
Pb	5	50
Ni	2	20
Cd	0,1	1
Co	0,1	1
Hg	0,1	1

INTERN ANALYSEVOORSCHRIFT NR. ZM 1

1e oplage (1982-10-08)

BEPALING VAN TOTAAL ARSEEN IN GROND MET BEHULP VAN HYDRIDE-AAS

Verzendlijst: bibliotheek (15x), sektorhoofd, afd. Normalisatie,
afd. Zware Metalen (6x). *f*

Bepaling van totaal arseen in grond met behulp van hydride-AAS

1. Doel en toepasbaarheid

De methode is geschikt voor de bepaling van totaal arseen in grond.

2. Principe

Het grondmonster wordt met een mengsel van $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ gedestruëerd. Een deel van het verkregen destruaat wordt overgebracht in het reactievat van het AAS-hydridesysteem. 5-waardig arseen wordt met KI en HCl gereduceerd tot 3-waardig arseen. Met behulp van NaBH_4 wordt AsH_3 gevormd, dat onder een stikstofstroom naar een meetcel op 1000°C wordt geleid, waarbij ontleding in atomen optreedt. Bij 193.7 nm wordt de absorptie van straling gemeten afkomstig van een arseenlamp (EDL). De mate van absorptie is een maat voor het gehalte in het monster.

3. Reagentia

3.1 Salpeterzuur 65% suprapur (b.v. Merck art. 441).

3.2 Zwavelzuur (1:1).

Voeg aan 500 ml water voorzichtig 500 ml zwavelzuur (suprapur, b.v. Merck art. 714) toe, meng en koel af.

3.3 Millipore-water.

3.4 Kaliumjodide 16%.

Los 4 g kaliumjodide (p.a., b.v. Merck art. 5043) op in water, spoel over in een maatkolf van 25 ml, vul aan en homogeniseer.

3.5 Natriumboorhydride 6,4%.

Los 1,5 g natronloog (p.a., b.v. Merck art. 6498) op in ca. 150 ml water. Voeg toe 16 g natriumboorhydride (p.a., b.v. Merck art. 806373), los op. Spoel over in maatkolf van 250 ml, vul aan en homogeniseer. Filtreer af over een hard filter (Whatman 42). Bereid deze oplossing dagelijks vers.

3.6 Arseenstandaard ampul Merck Titrisol art. 9939. (As_2O_5 $1.000 \pm 0,002$ g). Breng inhoud van ampul over in maatkolf van 1 l, vul aan en homogeniseer. De oplossing bevat 1000 ppm arseen.

3.7 Arseen stock-oplossing 10 ppm.

Pipetteer van arseenstandaard 1000 ppm (3.6) 1 ml in maatkolf van 100 ml. Vul aan en homogeniseer (stock-oplossing).

3.8 Pipetteer van stock-oplossing (3.7) 1 ml in maatkolf van 100 ml. Vul aan en homogeniseer. Bereid deze oplossing dagelijks vers. (Arseenstandaardoplossing 0,1 ppm).

3.9 Zoutzuur 1:4.

Verduin 200 ml zoutzuur suprapur (b.v. Merck art. 318) tot 1 liter met water.

4. Apparatuur

4.1 AAS-300 (Perkin Elmer) voorzien van MHS-1 hydride-systeem, voedingsapparaat voor arseenlamp, arseenlamp (EDL), recorder, cylinder met stikstof.

4.2 Laboratorium glaswerk waaronder erlenmeyers van 200 of 250 ml met wijde hals en maatkolven van 100 ml.

4.3 Doseerpipetten.

5. Uitvoering

5.1 Destrukctie

Weeg op 0,1 mg nauwkeurig 0,5 g grond af in een erlenmeyer (4.2). Voeg toe 20 ml salpeterzuur (3.1) en 10 ml zwavelzuur (3.2) en 2 kookpareltjes. Damp in op een vlam tot vorming van witte zwavelzure nevels. Voeg voorzichtig enige druppels salpeterzuur (3.1) toe en damp weer in tot witte nevels. Herhaal dit tot destruaat wit is. Koel af, voeg 25 ml water (3.3) toe, spoel over in maatkolf van 100 ml, vul aan en homogeniseer.

5.2 Instelling apparatuur

Warm 2 uur voor de meting het oventje met kwartscel geleidelijk op tot 1000°C m.b.v. de temperatuurregelaar van het MHS-1 systeem.

Ontsteek de arseenlamp (EDL) tenminste een half uur voor het begin van de metingen. Zet de AAS aan en kies de instrumentele parameters zoals in onderstaande tabel is aangegeven.

parameters

Stikstofdruk	2,7 - 3,0 atm
Golflengte	193,7 nm
Vermogen EDL Power Supply	8 W
Spektrale spleetbreedte	0,7 nm
Backgroundcorrectie	neen
Temperatuur kwartscuvet	1000°C (stand 10 MHS-1 systeem)
Reagenspomp	2,5 ml
Analyseprogramma	HYD PROG I
Recorder	5 mV.
Integr. Time AAS 300	4 Normal Rec.

Opmerking: 1. Stel de apparatuur in op maximale gevoeligheid (o.a. uitlijnen, kwartscuvet, instellen golflengte). Zie daartoe Handleiding AAS-300.

2. Spoel de reagenspomp enkele malen door met natriumborhydride-oplossing (3.5).

5.3 Arseenmeting

Pipetteer in 4 reaktievaten van het hydridesysteem, waarvan er 2 bestemd zijn voor de bepaling en 2 voor de standaardadditie 200 µl (met doseerpipet) van de onder 5.1 verkregen oplossing. Voeg 4,8 ml verdund zoutzuur toe (3.9) en 0,25 ml kaliumjodide (3.4), beide met een doseerpipet. Sluit het reaktievat aan op het hydride-systeem, druk de startknop in en registreer de piek voor arseen. Voer deze bepaling in duplo uit.

Breng in de overige 2 reaktievaten 4,8 ml verdund zoutzuur (3.9), 0,25 ml kaliumjodide (3.4) en zoveel van de arseenstandaardoplossing (3.8), dat de piekhoogte ongeveer het dubbele is van de piekhoogte verkregen bij de meting van het monster. Voer deze bepaling in duplo uit.

Voer ook een blanco-bepaling uit.

Opmerking: Zorg er voor dat in het lineaire gebied wordt gemeten. Dit gebied strekt zich uit tot ca. 50 ng arseen. Verdun indien nodig de onder 5.1 verkregen monsteroplossing.

6. Berekening

$$X = \frac{\left(\frac{M}{S_m - M} - \frac{B}{S_b - B} \right) C_s V_s V_d D}{100 A V_a}, \text{ waarin}$$

- M = uitslag monster in mm
S_m = uitslag monster + standaard in mm
B = uitslag blanco in mm
S_b = uitslag blanco + standaard in mm
A = inweeg monster in grammen
C_s = concentratie standaardoplossing (3.8) in ppm (meestal 0,1 ppm)
V_a = analysevolume, d.i. hoeveelheid monster in reaktievat in ml (meestal 0,2 ml)
V_s = volume toegevoegde standaard in ml (meestal 0,2 ml)
V_d = volume maatkolf waarin destruaat wordt opgelost (meestal 100 ml)
D = % droge stof
X = gehalte in mg/kg op vers produkt (ppm)

Verantwoordelijk: drs N.G. van der Veen 

Samenstellers/medewerkers: drs N.G. van der Veen, mw A.C.M. Driessen,
J.C. Moraal