

Afd. Anorganische Contaminanten 1985-03-28

RAPPORT 85.23

Pr.nr. 505.0500

Onderwerp: De bepaling van arseen in
destruaten van voeder- en voedingsmiddelen
en grond m.b.v. het Perkin Elmer MHS-20
systeem.

Verzendlijst: directeur, sektorhoofden, direktie VKA, afdeling Anorga-
nische Contaminanten (4x), Medewerkers, Projektbeheer,
Projektleider (Vos), circulatie.

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

Onderwerp: De bepaling van arseen in destrukaten van voeder- en voedingsmiddelen en grond m.b.v. het Perkin Elmer MHS-20 systeem

Bijlagen: 2.

Doel:

Vaststelling van de optimale meetcondities voor de bepaling van arseen met behulp van het Perkin Elmer MHS-20 hydride-generatie systeem.

Samenvatting:

De verschillende parameters, welke van invloed kunnen zijn op de meting van arseen met behulp van het MHS-20 systeem, werden onderzocht en geoptimaliseerd. De invloed van mogelijk interfererende elementen werd onderzocht. De herhaalbaarheid en de detectiegrens van de analysemethode werden bepaald.

Conclusie:

De optimale meetcondities voor de bepaling van arseen met behulp van het MHS-20 systeem zijn:

- temperatuur meetcel : 1000°C
- zuur milieu : 7,5% HCl
- analysevolume : 10 ml
- concentratie NaBH₄-oplossing : 3%
- reactietijd ("REACTION") : 12 sec.
- voorflush stikstof ("PURGE I"): 25 sec.

Bij bovengenoemde instelling van de verschillende parameters worden de, door de fabrikant opgegeven, kwalificaties ruimschoots gehaald. Bij relatief hoge ijzer- en tinconcentraties treedt een reductie in het absorptiesignaal van arseen op. Bij hoge tinconcentraties kan tevens een memoryeffect optreden. Seleen, koper en nikkel hadden geen significante invloed op het meetsignaal. Grondmonsters en monsters van plantaardige en dierlijke oorsprong dienen met behulp van de standaardadditiemethode geanalyseerd te worden. Bij meervoudige analyse van een referentiemonster, met een gecertificeerd gehalte van 0,047 ± 0,006 mg As/kg, werd een gemiddeld gehalte van 0,050 mg As/kg (V.C. = 11,7%) gevonden. De detectiegrens, berekend als 3σ van de blancobepaling, bedraagt voor voeder- en voedingsmiddelen 0,005 mg As/kg en voor grond 1 mg As/kg, beide op basis van droge stof.

Verantwoordelijk: dr G. Vos ♀

Medewerkers/Samenstellers: H.J. Horstman, dr G. Vos

Projectleider: dr G. Vos ♂

Inhoud

1. Inleiding
2. Experimentele gegevens
3. Resultaten en discussie
 - 3.1 Standaardcondities
 - 3.2 Optimalisering van de meting
 - 3.3 Storingen
 - 3.4 Lineaire meetbereik
 - 3.5 Herhaalbaarheid en detectiegrens
4. Conclusies

Bijlage 1 RIKILT-analysevoorschrift Nr. 337.

Bijlage 2 RIKILT-analysevoorschrift Nr. 389.

1. Inleiding

Voor de bepaling van het arseengehalte in voeder- en voedingsmiddelen en grond wordt gebruikt gemaakt van atomaire absorptie spectrometrie waarbij de hydride-generatie techniek wordt toegepast.

Deze methode is gebaseerd op de vorming van het vluchtige arseenhydride na toevoeging van natriumboorhydride aan de te meten oplossing. Het arseenhydride wordt met het gevormde waterstofgas naar een verhitte cel geleid, die in de lichtweg van de arseenlamp staat, alwaar het dissocieert. De absorptie door de arseen atomen wordt gemeten bij 193,7 nm.

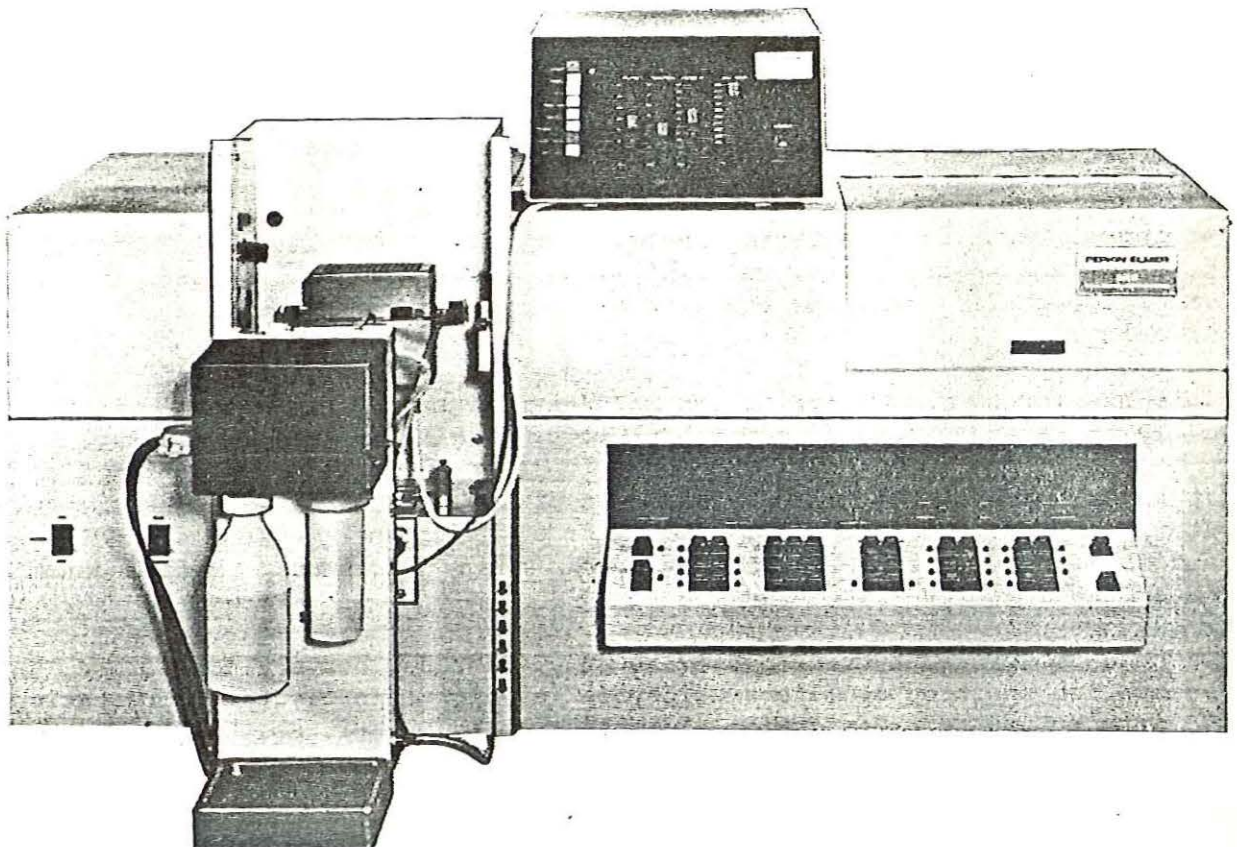
Sinds december 1984 beschikt het RIKILT over nieuwe atomaire absorptie hydride-generatie apparatuur: de verouderde AAS-300 spectrofotometer en het MHS-I hydridesysteem van Perkin Elmer zijn vervangen door de AAS 2380 spectrofotometer en het MHS-20 hydride systeem, eveneens van Perkin Elmer.

De circa 10 jaar oude apparatuur werd vervangen, omdat diverse technische mankementen aan met name de AAS spectrofotometer optraden, hetgeen resulteerde in een verslechterde reproduceerbaarheid en een beperking van het lineaire meetbereik.

Een belangrijk nadeel van het MHS-1 systeem is z'n geringe flexibiliteit. Er is slechts keuze uit 4 meetprogramma's waarbij de verschillende parameters vast liggen. Tevens is de instelling van de temperatuur van de meetcel onvoldoende nauwkeurig.

Het MHS-20 systeem kent bovengenoemde beperkingen niet. De parameters kunnen onafhankelijk van elkaar ingesteld worden en de temperatuurinstelling van de meetcel is nauwkeurig en wordt door een sensor constant gehouden. Tevens beschikt dit systeem over een verbeterde constructie van het reactievat, hetgeen leidt tot een effectievere en meer reproduceerbare hydride-generatie. Dit heeft echter wel tot gevolg, dat de optimale meetcondities voor het MHS-20 systeem in belangrijke mate af kunnen wijken van die van het MHS-1 systeem.

Rekening houdend met de reeds bestaande destructiemethoden (zie bijlagen) en met de, door de fabrikant opgegeven, standaardcondities als basis, is de meting van arseen met behulp van het MHS-20 systeem geoptimaliseerd.



Figuur 1: Opstelling van het MHS-20 systeem met een spectrofotometer.

2. Experimentele gegevens

De generatie van arseenhydride wordt uitgevoerd met behulp van het Perkin Elmer MHS-20 systeem. Het na toevoeging van natriumtetrahydroboraat gevormde arseenhydride wordt met behulp van een stikstofstroom naar een verhitte kwartscel geleid alwaar het arseenhydride dissocieert. De absorptie van licht door de arseenatomen wordt gemeten bij 193,7 nm met behulp van de Perkin Elmer AAS-2380 atomaire absorptie spectrofotometer.

Het absorptiesignaal wordt geregistreerd met behulp van een Kipp BD 40 recorder. Van de absorptie signalen wordt de piekhoogte opgemeten. Er wordt zonder achtergrondcorrectie gemeten.

Ter optimalisering van de arseenmeting zijn de volgende parameters onderzocht: temperatuur van de meetcel, concentratie en volume van de toegevoegde natriumtetrahydroboraat-oplossing, zoutzuurconcentratie, volume van de meetoplossing en tijdsduur van de voorflush met stikstof.

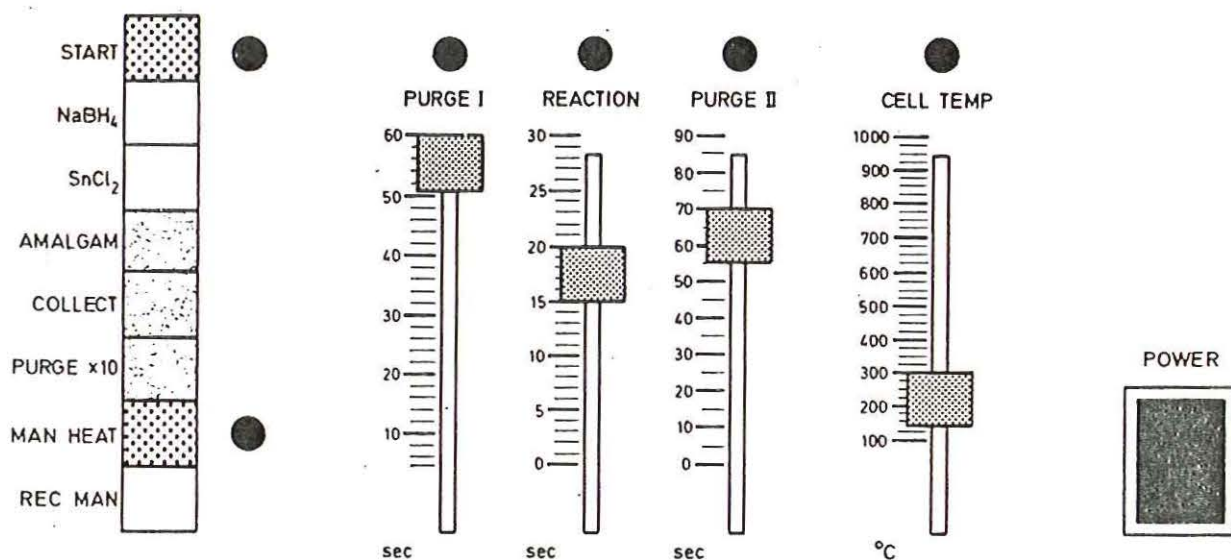
Storingen welke op kunnen treden bij de meting in aanwezigheid van koper, nikkel, ijzer, seleen en tin zijn onderzocht door middel van additie van bovengenoemde elementen aan arseenstandaarden.

Het lineaire verband tussen piekhoogte en hoeveelheid arseen in de meetoplossing is onderzocht door een aantal standaardoplossingen te meten met toenemende arseenconcentratie.

Hetzelfde is gedaan door aan dierlijke en plantaardige monsteroplossingen toenemende hoeveelheden arseen toe te voegen. Zowel de meetprocedure als de reeds onderzochte destructiemethoden zijn gedetailleerd beschreven in de bijgevoegde analysevoorschriften.

Werking van het hydridesysteem

Wanneer het meetvat aan het systeem bevestigd is kan gestart worden met de meetprocedure. Het systeem wordt met stikstof zuurstofvrij gemaakt met de stap "PURGE I". Dit dient te gebeuren omdat tijdens het toevoegen van natriumboorhydride waterstof wordt gevormd. Bovendien absorbeert zuurstof licht bij 193,7 nm. Als de recorderpen weer terug is op de basislijn, kan de stap "REACTION" beginnen. Tijdens deze stap wordt gedurende de ingestelde tijd natriumtetrahydroboraat aan de meetoplossing toegevoerd. Als de piek zijn maximum bereikt heeft wordt het systeem met de volgende stap, "PURGE II", schoongespoeld.



Figuur 2: Stuurapparaat van het MHS-20 systeem.

3. Resultaten en discussie

3.1 Standaardcondities (Perkin Elmer)

Meetvolume : 10 ml.
Matrix : 1,5% HCl en 0,4% KI.
Reductiemiddel : 3% NaBH₄ in 1% NaOH.

Instelling PE-AAS-2380 (atomaire absorptie spectrofotometer)

Golflengte : 193,7 nm.
Spectrale bandbreedte: 0,7 nm ALT.
Stralingsbron : EDL.
Wattage : 8.
Achtergrondcorrectie : nee.
Ruisonderdrukking : TC 2.
Expansiefactor : 2x.

Instelling PE-MHS-20 (hydride generatie systeem)

Mode : NaBH₄.
Purge I : 25 seconden.
Reaction : 10 seconden.
Purge II : 40 seconden.
Meetcel temperatuur : 900°C.

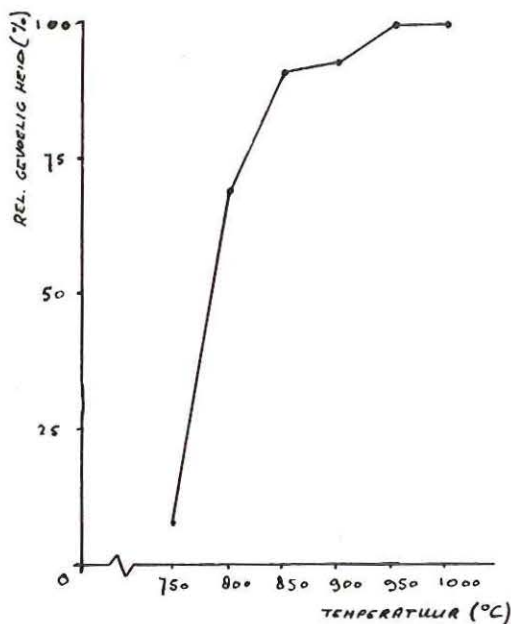
Instelling Kipp BD 40 (recorder)

Gevoeligheid : 10 mV.
Papiersnelheid : 0,2 mm/sec.
Knop OFF : ingedrukt.

3.2 Optimalisering van de meting

3.2.1 Temperatuur meetcel

Volgens de in 3.1 vermelde standaardcondities van Perkin Elmer zou bij een temperatuur van 900°C een optimale gevoeligheid worden verkregen.



Figuur 3: Invloed van de temperatuur van de meetcel op het meetsignaal van 25 ng arseen. Overige meetcondities: reactietijd 12 seconden. Verder standaardcondities (zie tabel I).

Figuur 3 toont de invloed van de temperatuur van de meetcel op het absorptiesignaal. Uit de figuur blijkt, dat een temperatuur van minimaal 950°C benodigd is voor een maximale gevoeligheid. Voor het verdere onderzoek is gekozen voor een temperatuur van 1000°C.

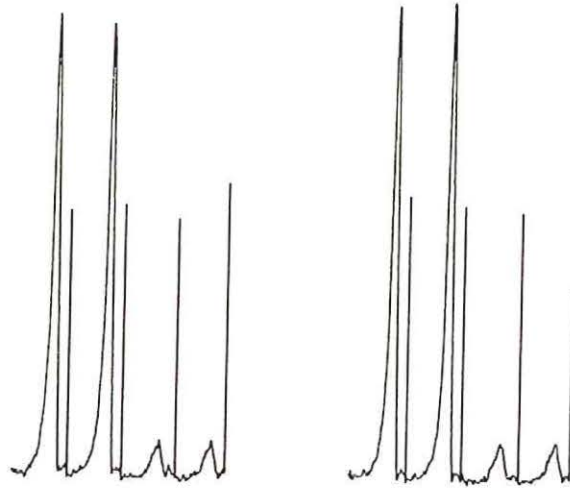
3.2.2 Concentratie en hoeveelheid van de toegevoegde natriumtetrahydroboraatoplossing

De hoeveelheid van de toegevoegde NaBH_4 -oplossing wordt bepaald door de lengte van de "reaction"-stap.

De invloed van deze parameters werd bestudeerd, voor de NaBH_4 -concentratie van 2%, 3%, 4%, 5% en 6% en de reactietijd van 6 tot 16 seconden te variëren.

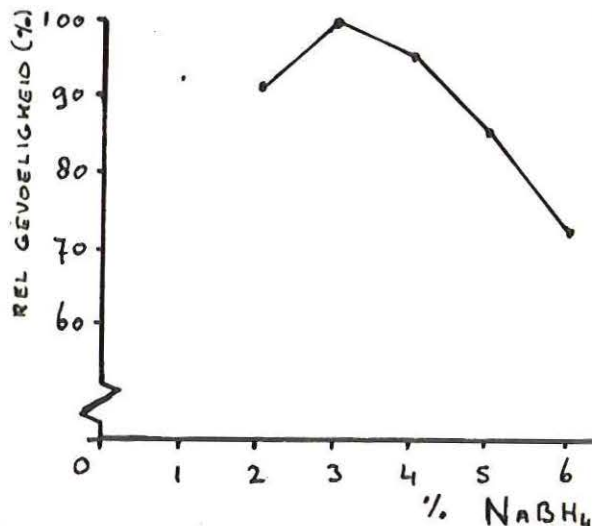
Voor alle onderzochte NaBH_4 -concentraties bleek de invloed van de toegevoegde hoeveelheid reductieoplossing gering.

In figuur 4 is het absorptiesignaal van een blanco-oplossing en een standaardoplossing van 25 ng weergegeven bij reactietijden van 10 seconden en 12 seconden. Bij een reactietijd van 10 seconden stopt de toevoer van NaBH_4 voor de top van het absorptiesignaal bereikt wordt, terwijl bij 12 seconden de toevoer stopt na het bereiken van het absorptiemaximum.



Figuur 4: Meetsignalen voor 25 ng arseen en de blanco.meetcondities: links standaardcondities, rechts standaardcondities maar met een reactietijd van 12 seconden.

Hoewel het verschil in gevoeligheid voor deze twee metingen gering is, is voor het verdere onderzoek een reactietijd van 12 seconden gekozen, om van een volledige omzetting tot arseenhydride verzekerd te zijn. De concentratie van de NaBH_4 -oplossing heeft wel een sterke invloed op de gevoeligheid. In figuur 5 is de invloed van de concentratie van de natriumtetrahydroboraatoplossing op het meetsignaal van 25 ng As weergegeven.



Figuur 5: Invloed van de natriumtetrahydroboraatconcentratie op het meetsignaal, overige meetcondities: reactietijd 12 seconden, temperatuur meetcel 1000°C , verder standaardcondities.

Uit deze figuur blijkt, dat een maximale gevoeligheid wordt verkregen bij een 3%-NaBH₄-oplossing.

3.2.3 Zuurconcentratie van de meetoplossing

Volgens de standaardcondities wordt in 1,5% HCl milieu gemeten.

Destruaten van voeder- en voedingsmiddelen worden in 7,5% zoutzuur opgelost. Een dergelijke zoutzuurconcentratie is nodig voor het volledig oplossen van de asrest. Een hogere zuurconcentratie heeft bovendien als voordeel, dat er minder interferenties optreden.

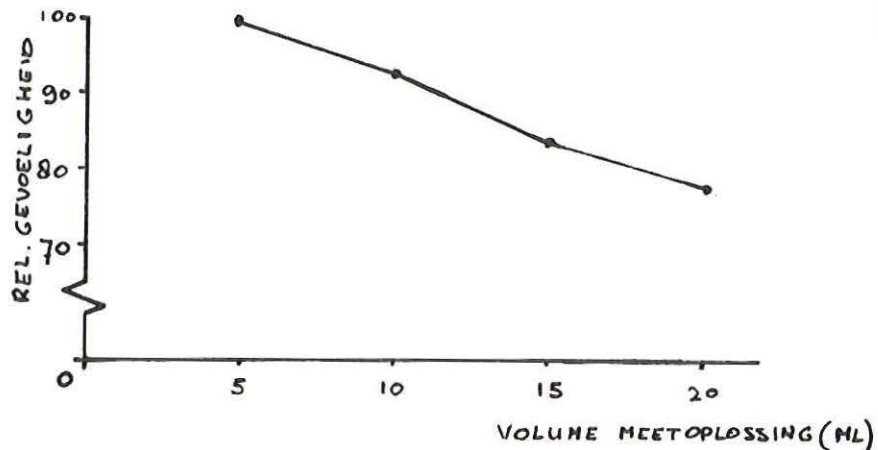
Een standaardoplossing die 25 ng arseen bevatte, is in 1,5%, 3%, 4,5%, 6% en 7,5% zoutzuur gemeten.

Uit de meetresultaten bleek dat de zuurconcentratie totaal geen invloed heeft op de gevoeligheid van de meting.

Bij de volgende experimenten werd dan ook gewerkt in 7,5% zoutzuur.

3.2.4 Volume van de meetoplossing

Bij toepassing van de hydride-generatie techniek is het meetvolume een kritische factor. Een standaard die 25 ng arseen bevatte is in 5, 10, 15 en 20 ml 7,5% zoutzuur gemeten.



Figuur 6: Invloed van het meetvolume op het meetsignaal overige meetomstandigheden: reactietijd 12 seconden, temperatuur meetcel 1000°C.

7,5% zoutzuur, verder standaardcondities.

Uit figuur 6 bleek dat met toenemend meetvolume de gevoeligheid van het meetsignaal afneemt.

Perkin Elmer stelt, dat voor een betrouwbare meting met behulp van het MHS-20 systeem het volume minimaal 10 ml moet bedragen. Geringere volumina zouden mogelijk tot een slechtere reproduceerbaarheid kunnen leiden. Hoewel dit in eerste instantie niet uit onze experimenten bleek is, mede gezien het beperkte verschil in gevoeligheid tussen 5 ml en 10 ml, voor het verdere onderzoek een meetvolume van 10 ml toegepast.

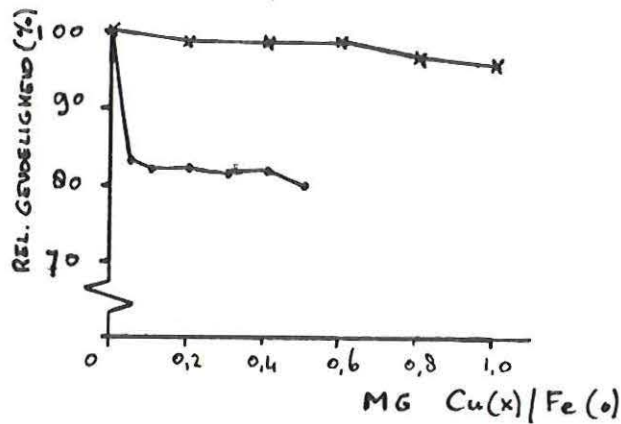
3.2.5 Invloed stikstofflush

Het doorleiden van een inert gas (stikstof of argon) heeft bij MHS-systemen 2 functies: a. het verwijderen van lucht uit het systeem vóór de meting (Purge I) en b. het verwijderen van het element uit het systeem na de meting (Purge II).

De Purge II stap heeft geen invloed op de gevoeligheid van de meting. Het optreden van memoryeffecten wordt voorkomen door deze stap voldoende lang te kiezen. De tijdsduur van de Purge II-stap wordt zodanig ingesteld, dat het signaal na de reactiestap volledig terugkeert naar de basislijn. Het verwijderen van de lucht uit het systeem door middel van Purge I is noodzakelijk om de vorming van een potentieel explosief lucht/waterstof mengsel te voorkomen. Hiervoor is een purgetijd van minimaal 25 seconden benodigd. Verlenging van deze stap resulteert in een reductie van de gevoeligheid. Bij de verschillende lengten van de Purge I stap is de relatieve gevoeligheid van de meting ten opzichte van die bij een flush van 25 seconden: 30 seconden - 95%, 35 seconden - 89%, 40 seconden - 85%, 45 seconden - 75%, 50 seconden - 68%, 55 seconden - 58% en 60 seconden 41%. Deze drastische afname in de gevoeligheid wordt mogelijk veroorzaakt door een vermindering van de hoeveelheid zuurstof in de meetcel bij het verlengen van de genoemde purgegasstroom. Welz en Melcher (P.E. Appl. Study Number 678 (1982)) suggereerden, dat zuurstof als een soort "katalysator" optreedt voor de atomisatie van hydride vormende elementen. De aanwezigheid van zuurstof in de kwartscuvet resulteert, mogelijk via een directe reactie met waterstof, in een hoge concentratie aan waterstof radicalen in de cel, hetgeen van belang is voor een efficiënte dissociatie van AsH_3 . Welz en Melcher vonden bij een purgetijd van 60 seconden nog een relatieve gevoeligheid van ca. 75%.

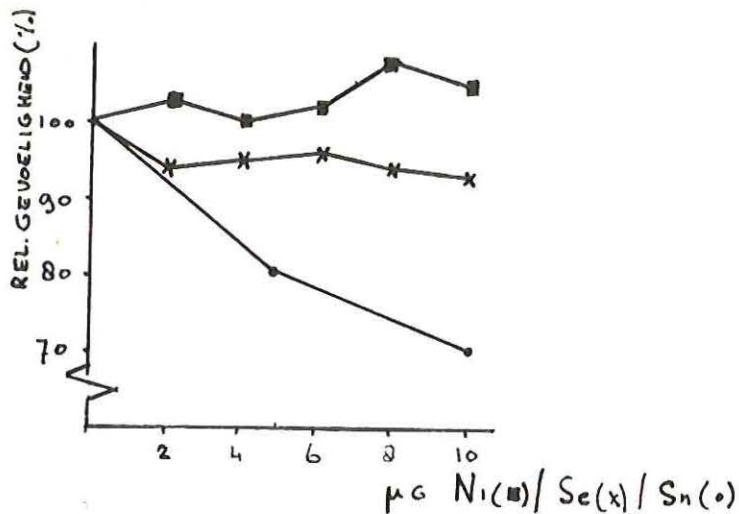
3.3 Storingen

In de literatuur wordt melding gemaakt van diverse elementen die bij de bepaling van arseen kunnen interfereren. Op grond van de te verwachten gehalten in voeder- en voedingsmiddelen en grond is gekeken naar de effecten die nikkel, seleen, koper, ijzer en tin op het meet-sig-naal van arseen hebben. Aan een standaardoplossing van 20 ng arseen zijn diverse hoeveelheden van een interfererend element toegevoegd tot ruim boven het niveau wat normaal in de monsters te verwachten is. De metingen zijn verricht met de parameters die in 3.2 bepaald zijn.



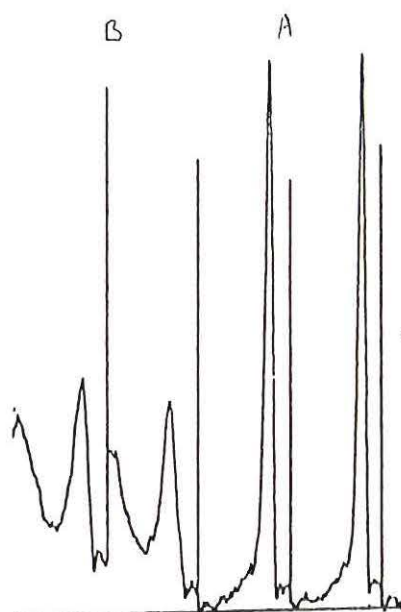
Figuur 7: Invloed van koper en ijzer op het meet-sig-naal van 20 ng arseen.

Figuur 7 toont het effect van koper en ijzer op het meet-sig-naal van arseen. Tot een niveau van 1 mg Cu treedt geen storing op. Reeds bij lage Fe-concentraties treedt een onderdrukking van het As-sig-naal op van ca. 20%. Tot een niveau van 0,5 mg Fe is de mate van de sig-naal-onderdrukking onafhankelijk van de hoeveelheid aanwezig Fe.

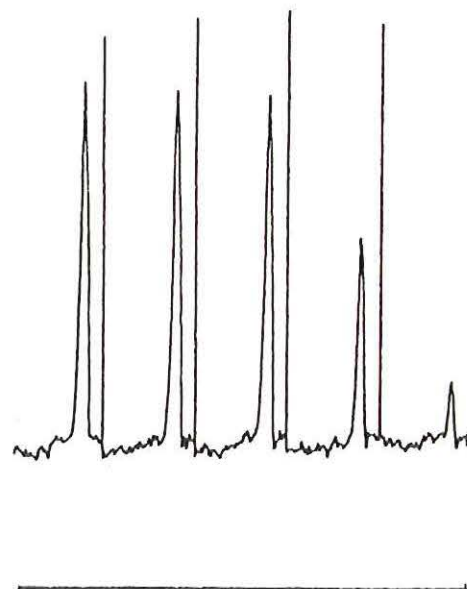


Figuur 8: Invloed van nikkel, seleen en tin op het meet-sig-naal van 20 ng arseen.

Figuur 8 toont het effect van nikkel, seleen en tin op het meet-sig-naal. Seleen en nikkel storen niet op het onderzochte niveau. Tin heeft een sterk onderdrukkend effect op het arseensig-naal. De bedoeling was om tot een niveau van 1,5 mg tin aan de standaard-oplossing toe te voegen.



Figuur 9: Standaard 20 ng As
A zonder toevoeging
B met 0,3 mg tin

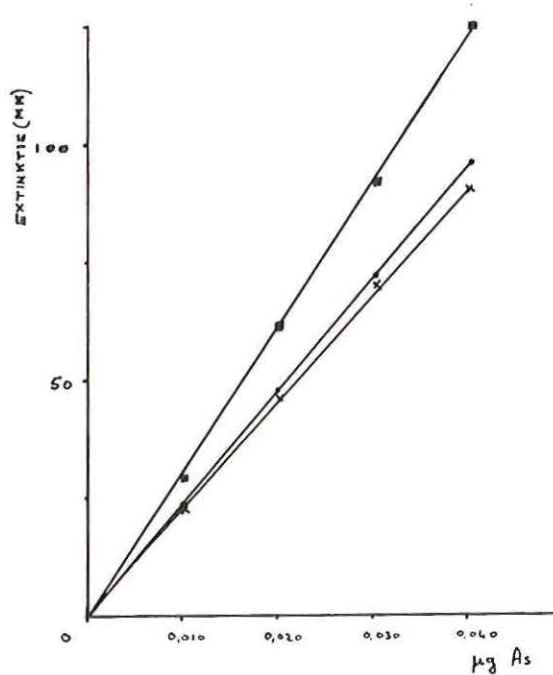


Figuur 10: Memoryeffect van tin op
het meet-sig-naal van 20
ng arseen (van rechts
naar links)

Figuur 9 toont het meet-sig-naal van 20 ng arseen met (B) en zonder (A) toevoeging van 0,3 mg tin. Behalve een sterke onderdrukking van het meet-sig-naal keert het sig-naal na de meting niet terug naar de basislijn.

Figuur 10 laat de meet-signalen zien van een standaardoplossing van 20 ng arseen, direct na de metingen van de oplossing met een hoog (0,3 mg) tin-gehalte. Er treedt een duidelijk memoryeffect op: na drie metingen is het meet-sig-naal constant.

De basislijn blijkt echter verhoogd en de gevoeligheid is aanmerkelijk gereduceerd. Na reiniging van de meetcel (1 nacht in verdund salpeterzuur) werd de oorspronkelijke gevoeligheid weer terugverkregen. Toevoeging van 10 μg tin aan de meetoplossing resulteerde in een onderdrukking van het absorptiesignaal van ca. 30%. Op dat niveau treden geen memoryeffecten op.



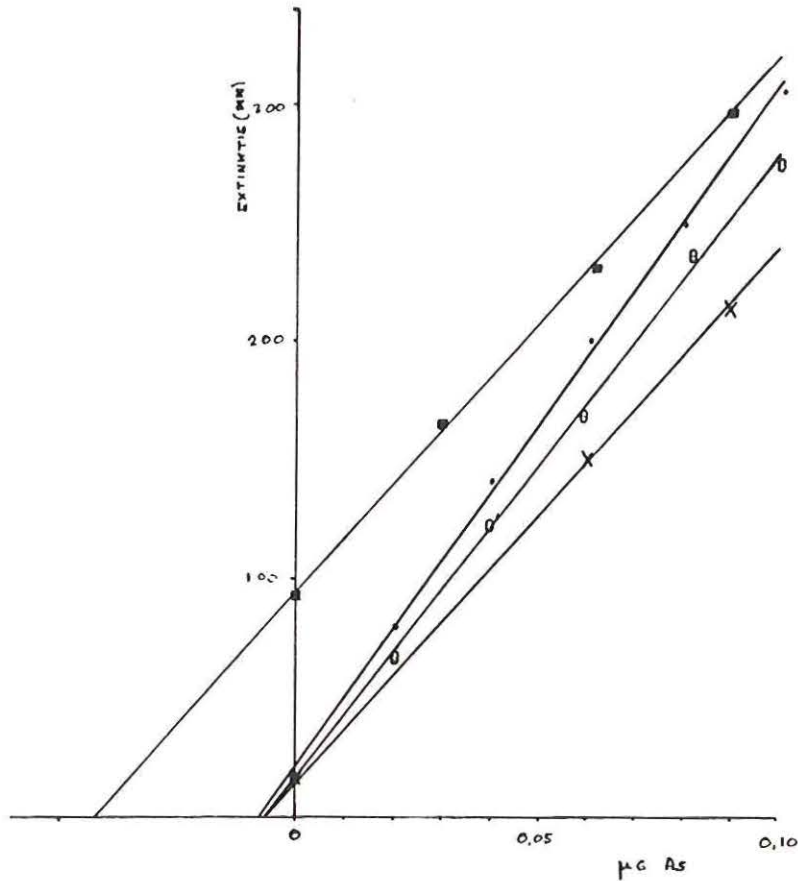
Figuur 11: IJklijnen arseen: • met 10 μg Sn
x met 0,5 mg Fe
■ zonder toevoegingen.

In figuur 11 zijn een aantal ijklijnen weergegeven, in aan- en afwezigheid van de storende elementen Fe en Sn. Toevoegingen van ijzer en tin aan de meetoplossing verminderen de gevoeligheid, maar de lineariteit tussen piekhoogte en concentratie blijft gehandhaafd, waardoor voor deze interferenties gecompenseerd kan worden door toepassing van een standaardadditieprocedure.

Bij toepassing van een standaardadditiemethode kunnen voeder- en voedingsmiddelen welke tot 0,05 mg tin, 0,05 mg seleen, 5 mg koper en 2,5 mg ijzer per gram droog produkt bevatten probleemloos geanalyseerd worden. Vooral voor monsters met zeer hoge tingehalten, b.v. oude blikprodukten, kunnen problemen optreden. Door de zeer sterke verdunning die voor grondmonsters wordt toegepast, zullen interferenties voor deze matrix een geringere rol spelen.

3.4 Lineair meetbereik in standaard- en monsteroplossingen

Met het MHS-I hydride generatie systeem in combinatie met de AAS-300 spectrofotometer was er een lineair verband tussen de gemeten absorptie en de hoeveelheid arseen in de meetoplossing tot 40 ng arseen.



Figuur 12: IJklijnen arseen

- . standaardoplossingen
- o gedestruerde blanco
- x gedestruerd dierlijk materiaal
- gedestruerd plantaardig materiaal.

Uit figuur 12 blijkt dat er met de nieuwe apparatuur een lineair verband bestaat tot minimaal 100 ng arseen in de meetoplossing. Dit komt overeen met wat Perkin Elmer opgeeft. Verder zou volgens de specificaties van Perkin Elmer een standaardoplossing die 50 ng arseen bevat een absorptie van ca. 0,2 AEE moeten geven. Uit de metingen blijkt dat 50 ng een absorptie geeft van 140 mm; omgerekend naar absorptie eenheden komt dit overeen met ca. 0,35 AEE, ondanks dat er met ruisonderdrukking gemeten wordt.

In figuur 12 zijn tevens weergegeven de additielijnen voor een gedestruerd blanco monster, een monster plantaardig materiaal en een monster dierlijk materiaal. De monsters en blanco zijn volgens voorschrift nr. A 389 gedestruerd. Aan de meetoplossingen zijn diverse hoeveelheden arseen toegevoegd. Uit de metingen blijkt dat de richtingscoëfficiënten van een serie standaardoplossingen en een serie blanco oplossingen met arseen addities weinig van elkaar afwijken. Op basis van de richtingscoëfficiënten van standaard- en additielijnen kan geconcludeerd worden, dat bij meting van plantaardige en dierlijke monsters een reductie in gevoeligheid van ca. 20% ten opzichte van de ijklijn wordt verkregen. Dit ondersteunt het in 3.3 gestelde, namelijk dat monsters gemeten dienen te worden met behulp van een standaard-additiemethode. Dit is mogelijk doordat de lineariteit van de additielijn over het gehele meetgebied (tot 100 ng As) gehandhaafd blijft.

3.5 Betrouwbaarheid, herhaalbaarheid en detectiegrens van de methode

Bij meervoudige analyse van een referentiemonster (Bovine Liver BCR 1577a), met een gecertificeerd gehalte van $0,047 \pm 0,006$ mg As/kg, werd een gemiddeld gehalte van 0,050 mg As/kg (VC = 11,7%) gevonden. Bij recovery experimenten werd gemiddeld 98% van het, aan het monster toegevoegde arseen teruggevonden. De detectiegrens van de in dit rapport beschreven methode, bepaald als 3σ van de blancobepaling, bedraagt 0,005 mg As/kg voor voeder- en voedingsmiddelen en 1 mg As/kg voor grond, beide gebaseerd op droge stof.

4. Conclusies

De in dit rapport beschreven methode voor de meting van arseen in destruataten van voeder- en voedingsmiddelen en grond blijkt goed te voldoen. Voor storingen is in het algemeen te corrigeren door middel van het toepassen van een standaardadditieprocedure. Monsters, die hoge tingehalten bevatten kunnen echter problemen geven.

Het MHS-20 hydride-generatiesysteem, in combinatie met de AAS-2380, blijkt in hoge mate aan de gestelde verwachtingen te voldoen. De gevoeligheid is toereikend en de reproduceerbaarheid van de metingen is goed.

Grond - Bepaling van het totaal arseengehalte - hydride atomaire absorptie spectrometrie

1. Onderwerp en toepassingsgebied

Dit voorschrift beschrijft een methode voor de bepaling van het totale gehalte aan arseen in grond.

De onderste bepaalbaarheidsgrens is 0,1 mg arseen/kg analysemonster, gedefinieerd als het drievoud van de standaarddeviatie van de blanco bepaling.

2. Definitie

Onder het arseengehalte wordt verstaan de hoeveelheid arseen aanwezig in het monster, ongeacht de bindingsvorm, bepaald volgens de beschreven methode en uitgedrukt als mg arseen/kg analysemonster.

3. Beginsel

Het grondmonster wordt met een mengsel van salpeterzuur en zwavelzuur gedestruueerd.

Een deel van het verkregen destruaat wordt overgebracht in een reactievat van het AAS-hydridesysteem. 5-waardig arseen wordt m.b.v. kaliumiodide en zoutzuur gereduceerd tot 3-waardig arseen. Met behulp van natriumtetrahydroboraat wordt het gasvormige arseenhydride gevormd, dat in een verhitte kwartsbuis wordt geleid, die in de lichtweg van een atoomabsorptiespectrometer is geplaatst.

Bij 193,7 nm wordt de absorptie van de straling (afkomstig van de arseenlamp (EDL)), gemeten. De mate van absorptie is een maat voor het arseengehalte in het monster. Er wordt gemeten m.b.v. standaardadditie.

4. Reagentia en hulpstoffen

Tenzij anders is vermeld moeten alle reagentia van analysekwaliteit zijn. Met water wordt bedoeld gedestilleerd water of water van vergelijkbare kwaliteit (demi-water).

4.1 Zwavelzuur 1:1 (V/V).

Voeg aan 500 ml water voorzichtig 500 ml zwavelzuur 96,1% (suprapur) toe, meng en koel af.

4.2 Salpeterzuur 65% (m/m) ($\rho_{20} = 1,40$ g/ml).

4.3 Zoutzuur 32% (m/m) ($\rho_{20} = 1,16$ g/ml).

4.4 Zoutzuur 7,5% (m/m) door verdunning met water verkregen uit 4.3.

4.5 Natriumtetrahydroboraat-oplossing (3% m/m)

Los 10 g natriumhydroxide (NaOH) op in ca. 500 ml water en voeg hieraan 30 g natriumtetrahydroboraat (NaBH_4) toe. Roer 10 minuten, vul aan tot 1000 ml en filtreer af over een hard filter (b.v. Whatman 42). Bereid deze oplossing dagelijks vers.

Pas de hoeveelheid te bereiden NaBH_4 -oplossing aan aan het aantal te meten monsters. Voor de analyse van 18 monsters is ca. 600 ml natriumtetrahydroboraat-oplossing benodigd.

4.6 Arseentrichloride standaardoplossing voor AAS, 1 mg/ml b.v. BDH art. no. 14086.

4.7 Verdunde standaardoplossing van arseen 10 $\mu\text{g/ml}$.

Pipetteer van de arseenstandaardoplossing (4.6) 1 ml in een maatkolf van 100 ml. Voeg 1 ml gec. zoutzuur (4.3) toe, vul aan met water tot 100 ml en homogeniseer.

4.8 Werkoplossing arseen, 0,1 $\mu\text{g/ml}$.

Pipetteer van de verdunde standaardoplossing (4.7) 1 ml in een maatkolf van 100 ml. Voeg 1 ml gec. zoutzuur (4.3) toe, vul aan met water tot 100 ml en homogeniseer.

Bereid de oplossing 4.7 en 4.8 dagelijks vers.

4.9 Kaliumiodide-oplossing 16% (m/m).

Los 4 g kaliumiodide (KI) op in water, vul aan met water tot 25 ml en homogeniseer.

5. Toestellen, glaswerk en hulpmiddelen

5.1 Atomaire absorptiespectrometer met hydridesysteem.

b.v. PE-AAS 2380 met MHS-20 systeem, voedingsapparaat voor arseenlamp (EDL), recorder, cilinder met stikstof.

5.2 Laboratoriumglaswerk zoals erlenmeyer van 100 ml en maatkolven van 25, 100 en 250 ml.

5.3 Doseerpipetten.

Opmerking:

Voor het reinigen van glaswerk enz. wordt verwezen naar Intern Analysevoorschrift ACON-1.

6. Monsters en monstervoorbewerking

De monsters dienen gedroogd (14 uur bij 70°C), gemalen en gehomogeniseerd te worden.

7. Werkwijze

7.1 Inweeg

Weeg van het analysemonster 0,5 g af op 0,1 mg nauwkeurig in een erlenmeyer van 100 ml (5.2) en voeg toe enkele kookparels, 20 ml salpeterzuur (4.2) en 10 ml zwavelzuur (4.1). Meng de inhoud van de erlenmeyer door omzwenken.

7.2 Destrukctie

Damp de monsters in op een vlam tot bruinkleuring optreedt. Voeg voorzichtig enige druppels salpeterzuur (4.2) toe en damp weer in tot bruinkleuring.

Herhaal dit tot het destruaat wit is, of niet meer van kleur verandert. Ga door met verhitten tot het ontstaan van witte SO₃ nevels. Koel af, voeg 25 ml water toe, spoel over in een maatkolf van 100 ml, vul aan en homogeniseer.

7.3 Controlemonsters

Neem bij elke serie monsters een blanco bepaling, een referentiemonster en een recovery mee, die de in 7.1 en 7.2 beschreven behandelingen doorlopen. De aard en de samenstelling van het referentiemonster moet zoveel mogelijk vergelijkbaar zijn met die van de monsters. (De blanco ca. 3 x indampen.)

7.4 Instelling apparatuur

Warm 1/2 uur voor de meting het oventje met kwartsceel op tot 1000°C m.b.v. de temperatuurregelaar van het MHS-20 systeem en ontsteek de arseenlamp (EDL).

Parameters

AAS 2380

| | |
|-------------------------|------------------|
| EDL Power Supply | : 8 watt. |
| Golflengte | : 193,7 nm. |
| Spektrale spleetbreedte | : 0,7 nm ALT. |
| Achtergrondcorrectie | : nee. |
| Expansiefactor | : 2. |
| Signal | : concentration. |
| Recorder | : T C 2. |

Recorder

| | |
|----------------|---------------|
| Voltage | : 10 mV. |
| Papiersnelheid | : 0,2 mm/sec. |
| Knop OFF | : ingedrukt. |

MHS-20

| | |
|---------------------|-----------------------|
| Mode | : NaBH ₄ . |
| Stikstofdruk | : 3,0 bar. |
| Purge I | : 25 sec. |
| Reaction | : 12 sec. |
| Purge II | : 40 sec. |
| Temperatuur meetcel | : 1000°C. |

Opmerkingen:

1. Stel de apparatuur in op maximale gevoeligheid (o.a. uitlijnen kwartscuvet, instelling golflengte). Zie daartoe handleiding AAS.

2. Tijdens de meting ontstaat waterstofgas. Een goede afzuiging hiervan is noodzakelijk.
3. Het restant van de NaBH_4 -oplossing kan niet direkt door de gootsteen gespoeld worden. Eerst in een plastic vat gevuld met verdund zoutzuur in een zuurkast uit laten reageren, vervolgens sterk met water verdunnen en wegspoelen door de afvoer.

7.5 Meting arseen

7.5.1 Stabilisatie-apparatuur

Breng met een doseerpipet 10 ml zoutzuur 7,5% (4.4) in het meetvat en voeg daarbij 200 μl van de werkoplossing van arseen (4.8) en 250 μl KI-oplossing (4.9) en meet de oplossing (de analysecyclus wordt gestart door de START-knop op het MHS-20 systeem in te drukken). Herhaal deze procedure enige malen totdat een goed reproduceerbaar signaal verkregen wordt.

Opmerkingen:

1. Indien de reproduceerbaarheid na een aantal metingen onbevredigend blijft of de lineariteit slecht is, verwijder dan de meetcel en reinig deze met 3 M salpeterzuur.
2. Het reaktievat mag niet verwijderd worden vóór het beëindigen van de meetcyclus i.v.m. het ontstaan van knalgas.

7.5.2 Meting van de monsters

Breng 10 ml zoutzuur 7,5% (4.4), 200 μl van de analysemonsteroplossing verkregen onder 7.2 en 250 μl KI-oplossing (4.9) in het reaktievat van het hydridesysteem en registreer de piek van arseen. Voer ook een meting uit door aan 10 ml zoutzuur 7,5% (4.4), 200 μl van de analysemonsteroplossing en 250 μl KI-oplossing zoveel werkoplossing (4.8) toe te voegen, dat ongeveer het dubbele van de oorspronkelijke piekhoogte verkregen wordt. Let hierbij op, dat de concentratie van het monster en het monster met de toegevoegde werkoplossing in het gebied ligt, waar een lineair verband bestaat tussen de concentratie en de piekhoogte. (Maximale hoeveelheid arseen in het meetvat: 50 ng.) Eventueel de analysemonsteroplossing verdunnen m.b.v. de blanco chemicaliën. Voer alle metingen in duplo uit.

Opmerking:

Spoel, na het beëindigen van de metingen, het systeem enkele malen door met bidest.

8. Berekening

Bereken het gehalte aan arseen in het analysemonster met de volgende formule:

$$g = \left[\frac{h_m V_{ms}}{h_{ms} - h_m} - \frac{h_b V_{bs}}{h_{bs} - h_b} \right] \frac{C_s \cdot V_d}{a \cdot V_a}$$

waarin:

g = gehalte aan arseen in mg/kg in het analysemonster

h_m = piekhoogte in mm gemeten voor de monsteroplossing

h_{ms} = piekhoogte in mm gemeten voor de monsteroplossing + standaard

h_b = piekhoogte in mm gemeten voor de blanco monsteroplossing

h_{bs} = piekhoogte in mm gemeten voor de blanco monsteroplossing + standaard

C_s = concentratie van de standaard (4.8) in $\mu\text{g/ml}$

V_{ms} = volume van de toegevoegde standaard aan de monsteroplossing in ml

V_{bs} = volume van de toegevoegde standaard aan de blanco monsteroplossing in ml.

V_d = volume waarin het destruaat is opgelost

V_a = analysevolume, d.i. de gepipetteerde hoeveelheid monsteroplossing in het reaktievat in ml

a = inweeg in grammen.

Indien het gehalte uitgedrukt moet worden op basis van het oorspronkelijk produkt dan dient g vermenigvuldigd te worden met 0,01 D, waarin D = % droge stof.

9. Herhaalbaarheid

Meervoudige analyse van een testmonster met een gemiddeld arseengehalte van 3,0 mg/kg gaf een variatiecoëfficiënt van 12,7%.

Verantwoordelijk: dr G. Vos Φ

Samenstellers : A.M.G. van Betteray-Kortekaas, H.J. Keukens, H.J. Horstman, G. Vos

Voeder- en voedingsmiddelen - Bepaling van het totaal arseengehalte
- Hydride atomaire absorptie spectrometrie

1. Onderwerp en toepassingsgebied

Dit voorschrift beschrijft een methode voor de bepaling van het totaal gehalte aan arseen in voeder- en voedingsmiddelen.

De onderste bepaalbaarheidsgrens, gedefinieerd als het drievoud van de standaarddeviatie van de blanco bepaling, is 0,005 mg arseen/kg analysemonster, op basis van droge stof.

2. Definitie

Onder het arseengehalte wordt verstaan de hoeveelheid arseen aanwezig in het monster, ongeacht de bindingsvorm, bepaald volgens de beschreven methode en uitgedrukt als mg arseen/kg analysemonster.

3. Beginsel

Het monster wordt voorverast met magnesiumnitraat en salpeterzuur en daarna verast bij 450°C. De as wordt opgelost in zoutzuur. 5-waardig arseen wordt met KI en HCl gereduceerd tot 3-waardig arseen. Met behulp van NaBH₄ wordt AsH₃ gevormd, dat met behulp van een stikstofstroom naar een meetcel, welke verhit is tot 1000°C, wordt geleid. Het arseenhydride dissocieert en de absorptie door arseenatomen van licht van 193,7 nm, afkomstig van een arseenlamp (EDL), wordt gemeten. De mate van absorptie is een maat voor het arseengehalte in het monster. Een standaardadditiemethode wordt toegepast.

4. Reagentia en hulpstoffen

Tenzij anders vermeld moeten alle reagentia van hoogwaardige kwaliteit zijn (b.v. suprapur). Met water wordt bedoeld in een kwartstoestel gedestilleerd demi-water of water van gelijke kwaliteit (b.v. Millipore-water).

4.1 Salpeterzuur 65% (m/m) ($\rho_{20} = 1,40$ g/ml).

4.2 Zoutzuur 30% (m/m) ($\rho_{20} = 1,15$ g/ml).

4.3 Zoutzuur 7,5% (m/m) door verdunning met water verkregen uit 4.2.

4.4 Natriumtetrahydroboraat-oplossing (3% m/m)

Los 10 g natriumhydroxide (NaOH) op in ca. 500 ml water en voeg hieraan 30 g natriumtetrahydroboraat (NaBH_4) toe. Roer 10 minuten, vul aan met water tot 1000 ml en filtreer af over een hard filter (b.v. Whatman 42). Bereid deze oplossing dagelijks vers.

Pas de hoeveelheid te bereiden NaBH_4 -oplossing aan aan het aantal te meten monsters. Voor de analyse van 18 monsters is ca. 700 ml natriumtetrahydroboraat-oplossing benodigd.

4.5 Magnesiumnitraat $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

4.6 Kaliumjodide-oplossing 16% (m/m)

Los 4 g kaliumjodide (KI) op in water, vul aan met water tot 25 ml en homogeniseer.

4.7 Arseentrichloride standaardoplossing voor AAS, 1 mg/ml b.v. BDH art. no. 14086.

4.8 Verdunde standaardoplossing van arseen 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$

Pipetteer van de arseenstandaardoplossing (4.7) 1 ml in een maatkolf van 100 ml. Voeg 1 ml gec. zoutzuur (4.2) toe, vul aan met water tot 100 ml en homogeniseer.

4.9 Werkoplossing arseen, 0,1 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Pipetteer van de verdunde standaardoplossing (4.8) 1 ml in een maatkolf van 100 ml. Voeg 1 ml gec. zoutzuur (4.2) toe, vul aan met water tot 100 ml en homogeniseer.

Bereid de oplossingen 4.8 en 4.9 dagelijks vers.

5. Toestellen, glaswerk en hulpmiddelen

5.1 Atomaire absorptiespectrofotometer met hydridesysteem, b.v. PE-AAS 2380 met MHS-20-systeem, arseenlamp (EDL), voedingsapparaat, recorder, cilinder met stikstof.

5.2 Mofelloven met voorziening voor geprogrammeerde temperatuur-
stijging.

5.3 Verwarmingsplaat.

5.4 Laboratoriumglaswerk zoals bekersglazen van 150 ml hoog model.

5.5 Doseerpipetten.

Opmerking:

Voor het reinigen van glaswerk enz. wordt verwezen naar Intern
Analysevoorschrift ACON-1.

6. Monsters en monstervoorbewerking

De verse monsters dienen gedroogd, dan wel gevriesdroogd, eventueel
gemalen en gehomogeniseerd te worden (zie ACON-1), met uitzondering
van vloeibare monsters zoals b.v. melk.

7. Werkwijze

7.1 Inweeg en destructie

Weeg op 0,1 mg nauwkeurig 1 g monster af in een bekersglas van 150 ml
(5.4). Voeg toe 4 g magnesiumnitraat (4.5) en 5 ml salpeterzuur (4.1).
Rook het monster af op een verwarmingsplaat (5.3) tot een vaste, droge
lichtgele massa. Plaats de monsters in een mofelloven (5.2) en laat de
temperatuur met ca. 50 graden per uur stijgen tot 450°C. Veras de
monsters gedurende één nacht bij 450°C. Indien het monster nog wat
zwart is, voeg dan water toe, damp in en veras het monster nog eens
een uur bij 450°C.

Voeg, na afkoelen, 25 ml 7,5% zoutzuur (4.3) toe, los de asrest op en
homogeniseer.

7.2 Instelling apparatuur

Warm 1/2 uur voor de meting het oventje met kwartschel op tot 1000°C
met behulp van de temperatuurregelaar van het MHS-systeem. Ontsteek de
arseenlamp (EDL) tenminste een half uur voor het begin van de
metingen. Zet de AAS (5.1) aan en kies de instrumentele parameters
zoals in onderstaande tabel is aangegeven.

Parameters

AAS 2380

| | |
|-------------------------|------------------|
| EDL Power Supply | : 8 watt. |
| Golflengte | : 193,7 nm. |
| Spektrale spleetbreedte | : 0,7 nm ALT. |
| Achtergrondcorrectie | : nee. |
| Expansiefactor | : 2. |
| Signal | : concentration. |
| Recorder | : TC 2. |

Recorder

| | |
|----------------|---------------|
| Voltage | : 10 mV. |
| Papiersnelheid | : 0,2 mm/sec. |
| Knop OFF | : ingedrukt. |

MHS-20

| | |
|---------------------|---------------------|
| Mode | : NaBH_4 . |
| Stikstofdruk | : 3,0 bar. |
| Purge I | : 25 sec. |
| Reaction | : 12 sec. |
| Purge II | : 40 sec. |
| Temperatuur meetcel | : 1000°C. |

Opmerkingen:

1. Stel de apparatuur in op maximale gevoeligheid (o.a. uitlijnen kwartscuvet, instelling golflengte). Zie daartoe handleiding AAS.
2. Tijdens de meting ontstaat waterstofgas. Een goede afzuiging hiervan is noodzakelijk.
3. Het restant van de NaBH_4 -oplossing kan niet direkt door de gootsteen gespoeld worden. Eerst in een plastic vat, waarin zich verdund zoutzuur bevindt, in een zuurkast uit laten reageren. Vervolgens sterk met water verdunnen en wegspoelen door de afvoer.
4. Spuit de buis, waardoor het NaBH_4 wordt toegevoegd na iedere meting af met verdund HCl. Spoel de meetvatjes na gebruik tweemaal om met verdund HCl.

7.4 Meting arseen

7.4.1 Stabilisatie en controle van apparatuur

Breng in een reaktievaatje van het hydridesysteem 10 ml zoutzuur 7,5% (4.3). Voeg 200 µl werkoplossing arseen (4.9) toe, 250 µl kaliumjodideoplossing (4.6) en meet de oplossing (de analysecyclus wordt gestart door de START-knop op het MHS-20 systeem in te drukken). Herhaal dit tot een goed reproduceerbaar signaal verkregen wordt. Meet vervolgens ter controle een ijkreeks. Neem daartoe 6 reaktievaatjes voor het hydridesysteem. Pipetteer in elk vaatje 10 ml zoutzuur 7,5% (4.3) en achtereenvolgens 0, 100, 200, 300, 400 en 500 µl van de arseen werkoplossing (4.9). De reaktievaatjes bevatten dan resp. 0, 10, 20, 30, 40 en 50 ng arseen. Voeg 250 µl kaliumjodideoplossing (4.6) toe en voer de meting uit. Ga na of de ijklijn lineair is door de hoogte van de gemeten signalen grafisch uit te zetten tegen de absolute hoeveelheid arseen die in het meetvaatje aanwezig was.

Opmerkingen:

1. Indien de reproduceerbaarheid na een aantal metingen onbevredigend blijft of de lineariteit slecht is verwijder dan de meetcel en reinig deze met 3 M salpeterzuur.
2. Het reaktievat mag niet verwijderd worden voor het beëindigen van de meetcyclus in verband met het ontstaan van knalgas.

7.4.2 Meting van de monsters

Pipetteer in twee reaktievaatjes 5 ml 7,5% zoutzuur en 5 ml van het onder 7.1 verkregen extract. Voeg aan het eerste vaatje 250 µl kaliumjodideoplossing (4.6) toe, meng en voer de meting uit. Voeg aan het tweede reaktievaatje 250 µl kaliumjodideoplossing (4.6) en zoveel van de arseen werkoplossing (4.9) toe, dat het signaal van het monster ongeveer verdubbeld wordt (minimaal 200 µl toevoegen). Zorg ervoor, dat het lineaire meetgebied niet overschreden wordt. Voer de meting uit. Voer deze metingen in duplo uit.

Opmerkingen:

1. De gemeten signaalhoogte van het monster en het monster met toevoeging moet liggen binnen het bereik van de gemeten ijklijn. Indien dit niet het geval is neem dan minder dan 5 ml van het onder 7.1 verkregen extract voor de meting en vul deze hoeveelheid aan met zoutzuur 7,5% (4.3) tot 10 ml. In dit geval dient ook een vergelijkbare handeling uitgevoerd te worden voor het blanco monster.
2. Spoel, na het beëindigen van de metingen, het systeem enkele malen door met bidest.

8. Berekening

Bereken het gehalte aan arseen in het analysemonster met de volgende formule:

$$g = \left[\frac{h_m \cdot V_{ms}}{h_{ms} - h_m} - \frac{h_b \cdot V_{bs}}{h_{bs} - h_b} \right] \cdot \frac{C_s \cdot V_d}{a \cdot V_a}$$

waarin:

g = gehalte aan arseen in mg/kg in het analysemonster

h_m = piekhoogte in mm gemeten voor de monsteroplossing

h_{ms} = piekhoogte in mm gemeten voor de monsteroplossing + werkoplossing

h_b = piekhoogte in mm gemeten voor de blanco monsteroplossing

h_{bs} = piekhoogte in mm gemeten voor de blanco monsteroplossing + werkoplossing

a = inweeg monster in grammen

V_d = eindvolume destraat in ml verkregen volgens 7.1

V_a = analysevolume, d.i. de gepipetteerde hoeveelheid monsteroplossing in het reaktievat in ml

V_{ms} = volume toegevoegde werkoplossing aan de monsteroplossing in ml

V_{bs} = volume toegevoegde werkoplossing aan de blanco monsteroplossing in ml

C_s = arseengehalte in de werkoplossing in $\mu\text{g/ml}$ (i.h.a. 0,1 $\mu\text{g/ml}$).

Indien het gehalte uitgedrukt moet worden op basis van het oorspronkelijke produkt dan dient g vermenigvuldigd te worden met 0,01 D, waarin D = % droge stof.

9. Herhaalbaarheid

Meervoudige analyse van een gecertificeerd referentiemonster NBS 1577a bovine lever, gaf een gemiddeld arseengehalte van 0,050 mg/kg (cert. waarde $0,047 \pm 0,006$ mg/kg). De variatiecoëfficiënt bedroeg 12,0%.

Verantwoordelijk: dr G. Vos *GV*

Samenstellers : H.J. Keukens, H.J. Horstman, G. Vos.