

Stofnaam	Kwik
Type methode	Hydride techniek
Te onderzoeken in	Diervoeders/-grondstoffen, voormengsels
Minimum bepaalbaarheidsgrens	0,02 mg/kg
Herhaalbaarheid	0,39 mg/kg
Reproduceerbaarheid	-
Categorie	-
Titel	Bepaling van kwik met koude damp hydride-Atomaire Absorptie Spectrofotometrie. Labco, WVL-068H.DOC, versie 1, maart 1996.

1. Definitie

Bepaling van kwik met koude damp hydride-Atomaire Absorptie Spectrofotometrie.

2. Toepassingsgebied

De methode is van toepassing op diervoeders, diervoedergrondstoffen, mineralen en voormengsels, voedings- en genotmiddelen, halffabrikaten, water, plantaardige en dierlijke oliën.

3. Principe

Het element wordt met een reductiemiddel uit de oplossing (destruaat) verdreven. Een inert gas, stikstof, leidt het element of het hydride hiervan door een cuvet die gejusteerd is in de stalengang van de Atomaire Absorptie Spectrofotometrie. Hierin wordt vervolgens de absorptie van het element bij een specifieke golflengte en temperatuur gemeten.

4. Reagentia en benodigdheden

Alle reagentia en oplosmiddelen moeten van analysekwaliteit zijn, tenzij anders is vermeld.

R1 Water Milli-Q water R > 10 MΩ/cm

R2 Zoutzuur (HCl) 37% p.a.

R3 Stockstandaard:

Kwik 1000 mg/l Hg

R4 De stockstandaard wordt 10000 (2x 100x verdunnen) verdund met 0,2N HNO₃ (R11). Uit deze verdunning (SIII) worden de werkstandaarden gemaakt volgens de tabel hieronder.

Tabel met verdunningsstandaarden:

standaard	SIII µg	1,5N HCL
HG S0	0	5000
S1	50	4950
S2	100	4900
S3	250	4750
S _{eq}	1000	9000

- R5 Tinchloride (SnCl_2) p.a.
- R6 SnCl_2 reagens:
- R7 Los 50 g SnCl_2 (R5) op in 40 ml HCl (R2). Voeg hierna 160 ml water (R1) toe.
HCl 6N:
Voeg 500 ml zoutzuur (R2) bij 500 ml water (R1).
- R8 HCl 1,5N:
Voeg 50 ml HCl (R2) toe aan 500 ml water (R1) en vul aan tot 1000 ml met water (R1).
- R9 Stikstof gas (voordruk 3,5 bar)
- R10 Salpeterzuur 65% suprapur.
- R11 Salpeterzuur 0,2N:
14 ml salpeterzuur (R10) oplossen in 1000 ml water (R1)

5. Toestellen, hulpmiddelen en apparatuur

- T1 Buis, plastic
- T2 Pipetman, 100 μl , 1 ml, 5 ml
- T3 Rekenmachine
- T4 Holle cathode lamp kwik
- T5 Analytische balans
- T6 PTFE-destructievat voor magnetrondestructie tot 200 PSI.
- T7 Plastic buis met schroefdop
- A1 AA Spectrofotometer AAS 2380
- A2 Recorder 561
- A3 VGA-76 Vapor Generation Accessory
- A4 Magnetron MDS 2000 CEM

6. Werkwijze

6.1 Kwaliteitscontrole

Bij elke serie monsters wordt een blanco chemicaliën, een bekend monster met vergelijkbare samenstelling als de te analyseren monsters, en een duplo van hetzelfde monster met toevoeging van 1,75 mg/kg kwik meegenomen

6.2 Monstervoorbewerking

In bijlage 1 is een protocol opgenomen voor de monstervoorbewerking. Andere, op detail afwijkende procedures zijn mogelijk mits aan de karakteristieken en de acceptatiecriteria, weergegeven in hoofdstuk 9 en 10, wordt voldaan.

6.3 Monsterverdunningen

Verdun de monsters afhankelijk van de te verwachten concentraties.

De monsteroplossingen moeten minimaal 2 keer verdund worden met 1,5N HCl (R8). Deze oplossingen kunnen na goed mengen direct gemeten worden.

6.4 Werkwijze meten

- Plaats de holle cathode lamp (T4) in de houder, stel de golflengte, slit en stroomsterkte in en optimaliseer de lamp;
- Hang de absorptie cel (zie onderstaande tabel) op de branderkop en optimaliseer de cel in de lichtweg;
- Draai de stikstofkraan open (R9).

Tabel met diverse instellingen:

	λ (nm)	Slit (nm)	Lamp (mA)	Absorptie cel	Lucht/ acetyleen	Reductor
Hg	253,7	0,7N	6	Flow through	0/0 geen vlam	SnCl ₂ (R6)

- Sluit op de VGA-76 (A3) de slangenset en pomp 10 minuten water (R1) door de slangen;
- Sluit de zuurslang aan op de zuurcontainer (R8), de reductor-slang aan op de reductor container (zie tabel 1) en de absorptie cel aan op de gas/vloeistofscheider;
- Zet de recorder (A2) aan en laat het systeem minimaal 10 minuten equilibreren;
- Stel het aantal metingen dat gemiddeld moet worden op 20 (20 AVE) en meet 3 maal de hoogste standaard S_{eq} .
Pomp steeds water (R1) tussen de standaarden;
- Stel het signaal op O (AZ) met water (R1), meet S0, S1; S2 en S3 (R4) (READ) en noteer de absorpties op de werkljst;
- Meet de verdunning van een controlemonster(destruaat), een blanco (destruaat) en vervolgens de monsterverdunningen (zie monstervoor-behandeling). Noteer alle betreffende gegevens op een werkljst;

- Om de 5 monstermetingen en aan het eind van de meetserie wordt het controlemonster, S2 of S3 gemeten om te controleren of het signaal verloopt. Als de waarde meer dan 10% afwijkt van de vorige meting moeten de calibratielijnen en de voorgaande monsters opnieuw gemeten worden.

Opmerkingen:

Controleer als het signaal niet aan de verwachtingen voldoet (zie oude monsterresultaten) of de slangen van de reagentia zijn versleten en of de absorptiecel niet teveel roetafzetting heeft. Neem zonodig maatregelen (zie lit. 5).

Zorg ervoor dat geen kaliumjodide-resten in het systeem aanwezig zijn. Dit omdat deze resten het signaal sterk kunnen onderdrukken. Voor de schoonmaakprocedure zie lit. 5.

7. Berekening

Door de concentraties van de standaarden versus de gemeten extincties uit te zetten worden de regressielijnen berekend.

De berekende regressielijn is dan als volgt:

$$y = a * c + b \quad (1)$$

c = concentratie, in µg/l;

y = absorptie

a = richtingscoëfficiënt

b = intercept

De gemeten extinctie van de monsteroplossing min de extinctie van de blanco destructie, gecorrigeerd voor de verdunning, wordt in de ijklijn ingevuld zodat de concentratie C berekend kan worden.

$$c = \{(Ext_m - Ext_b/f) - b\}/a \quad (2)$$

Berekening van het elementgehalte in het monster:

$$m = (c \times v \times f)/g \quad (3)$$

m = elementgehalte in het monster, in mg/kg;

c = gemeten elementconcentratie in monsterverdunning, in µg/ml;

f = verdunningsfactor;

v = volume van de monsteroplossing, in ml;

g = ingewogen hoeveelheid produkt, in g.

8. Rapportage

Het meetresultaat alsmede de verdunningsfactor worden ingevuld op een werkblad.

Indien een gehalte gevonden wordt lager dan de bepaalbaarheidsgrens:

Elementgehalte: minder dan de bepaalbaarheidsgrens.

Indien een gehalte gevonden wordt gelijk aan of hoger dan de bepaalbaarheidsgrens:

Elementgehalte: xxxx mg/kg

9. Karakteristieken

Aantoonbaarheids- en bepaalbaarheidsgrens:

Element	Aantoonbaarheidsgrens (mg/kg)	Bepaalbaarheidsgrens (mg/kg)
Kwik	0,01	0,02

Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid (binnen laboratorium):

Element	r (mg/kg)	Niveau	R (mg/kg)	Niveau
Kwik	0,39	1,75	0,62	1,75

Minimale en maximale absorptiewaarden.

Element	concentratie S3 (R4)	Abs min.	Abs max.	Abs max blanco
Kwik	5 µg/L	0.090	0.176	0.005

10. Kwaliteitscontrole

De correlatiecoëfficiënt van de ijklijn moet groter zijn dan 0,995. Als dit niet het geval is moet een van de punten verworpen worden. Als de correlatiecoëfficiënt dan nog niet voldoet, moet een hele nieuwe regressielijn gemeten en berekend worden.

Per serie wordt een controlemonster geanalyseerd, corresponderend met het te bepalen element. De resultaten worden bijgehouden op een controlekaart. Beoordeel de kwaliteitscontroleresultaten in relatie met elkaar (calibratie en controle monsterresultaten). Het verschil tussen de duplowaarden van de monsters met toevoeging mag maximaal 1,75 mg/kg bedragen.

Een blanco destructie van 6 ml HNO₃ (R10) moet een absorptie geven van < 0,005. Zo niet, dan moet de oorzaak van eventuele contaminatie achterhaald worden.

Controleer of de gevoeligheid van het systeem voldoet aan de criteria, vermeld in de karakteristieken.

11. Literatuur

1. Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry "The Cookbook"; Perkin Elmer.
2. Development of a continuous-flow hydride and mercury vapor generation accessory for atomic absorption spectrophotometry; B.T. Sturnam; applied spectroscopy; vol. 39, No. 1, 1985; p 48-56.
3. Handleiding Perkin Elmer AAS-2380.
4. NPR 6450; water, algemeen voorschrift voor atomaire absorptie spectrofotometrie.
5. Operation Manual VGA-76.
6. Reduction of interferences in the determination of arsenic and selenium by hydride generation; Voth-Beach en Shrader; Spectroscopy; vol. 1; No.0.
7. RIKILT DLO, afdeling anorganische contaminanten, intern analyse voorschrift 2^e oplage (1985-02-14).
8. Handleiding MDS 2000 CEM Corporation.

BIJLAGE 1

Microwave-destructie:

Monstervoorbewerking:

Het laboratoriummonster wordt gemalen volgens de ter plaatse geldende standaardprocedures.

Werkwijze:

- Maak de buitenkant van een destructievat (T6) **droog en schoon (belangrijk)**. Weeg hierin, met een analytische balans (T5), MAXIMAAL 0,8 gram materiaal op 0,1 mg nauwkeurig.
Indien van een analysemonster het gehalte organische stof en de samenstelling onbekend is, mag niet meer dan 0,5 gram ingewogen worden.
- Zorg ervoor dat het eerste destructievat de grootste hoeveelheid organisch materiaal bevat in verband met een exotherme reactie die tijdens de destructie optreedt, waardoor de druk te hoog (> 200 psi) kan worden. Dit omdat van het eerste vat de druk wordt gemeten.
- Pipetteer met een pipetman (T2) hierbij 4 ml water (R1) en 6 ml salpeterzuur (R10). Laat de oplossing minimaal 15 minuten staan zodat het monster homogeen bevochtigd wordt.
- Plaats het destructievat (T6) in de microwave carousel (A4), doe het 'rupture membrane' in de deksel en sluit de destructievaten.
- Plaats de carousel in de microwave (A4), spuit de lucht uit de druksensorslang en sluit deze aan op het eerste destructievat.
- Start de microwave met het programma olie/mengvoer:

Stage	1	2	3	4	5
Power	35%	45%	55%	75%	85%
Pressure	0030	0070	0110	0150	0180
Run Time	15:00	10:00	10:00	10:00	25:00
Time A P	10:00	05:00	05:00	05:00	20:00
Fan Speed	100%	100%	100%	100%	100%

Number of Vessels : 12

Volume per Vessels: 10 ml

Sample weight : 0,8 g

Acid : HNO₃

- Laat na afloop van het programma de druk in destructievat 1 minimaal 50 psi afnemen

alvorens de vaten te beluchten.

- Controleer of er onregelmatigheden zijn opgetreden, aan de hand van het druk diagram en eventueel gesprongen membranen.
- Homogeniseer de inhoud. Schenk de oplossing over in een plastic buis (T7). Noteer op de buis alle relevante informatie.

Opmerking:

Zeer reactieve of vluchtige materialen kunnen, wanneer deze worden verhit, een zodanige druk veroorzaken dat de ventielen van de kunststof destructievaten open springen. Het is daarom noodzakelijk de aanwijzingen in de handleiding van de leverancier strikt te volgen.

Wanneer een destructievat tijdens de destructie ten gevolge van te hoge druk is opengegaan, moet gekozen worden voor een lagere inweeg en/of ander destructieprogramma.

Kwaliteitscontrole

Bij iedere destructie/ontsluitingsserie wordt een controlemonster meegenomen. Dit controlemonster wordt bij de eerstvolgende metaalanalyse geanalyseerd. De resultaten worden bijgehouden op een controlekaart. Indien er sprake is van onbeheerste kwaliteit moet de oorzaak worden achterhaald.