

ARSEN-BESTEMMELSE

ved hjælp af AAS-grafitovn

december 2008 - januar 2009

BESTEMMELSE AF AS
I VAND OG JORD

METODE-
VALIDERING

KALIBRERING
OPTIMERING

Skoleprojekt ved
laborantuddannelsen
på Nordjyllands
Erhvervsakademi,
2008.

Kenneth Buchwald Johansen

KORT OVERSIGT

PROBLEMFORMULERING

Indstilling og kalibrering af AAS-grafitovn til bestemmelse af arsen efter DS/EN ISO 15586. Der laves fejlbetning og optimering på apparat og metode. Metoden valideres.

Se side 1

INTRODUKTION

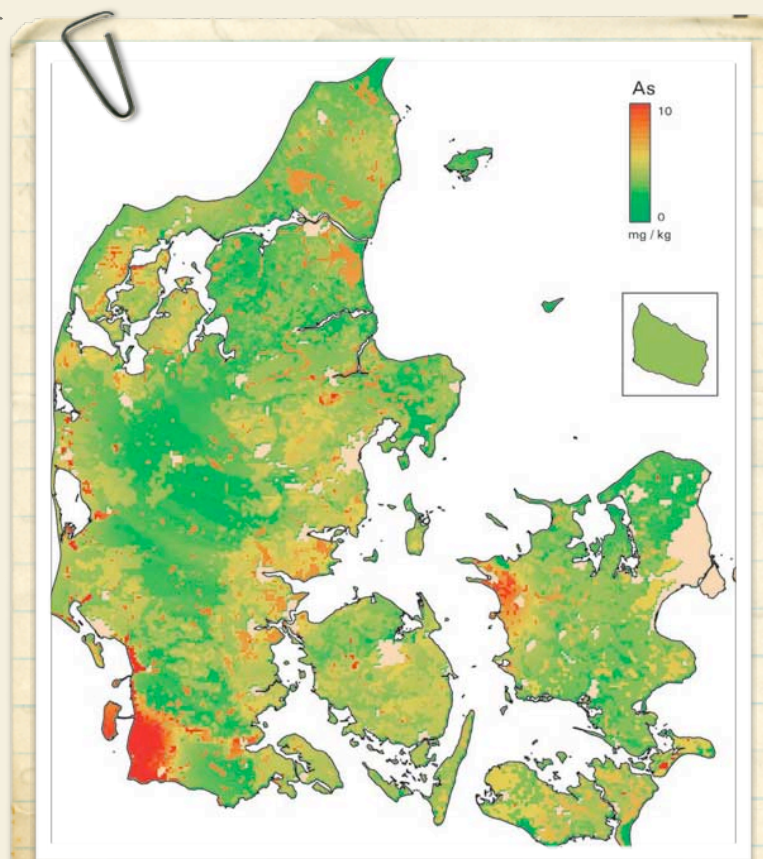
Atomabsorptionsspektrofotometri (AAS) benyttes til bestemmelse af metalkoncentrationer i vandig opløsning. Består prøven af fast stof, som f.eks. fisk eller jord, skal prøven først oplukkes, således at alle metallerne bliver opløst. Ved brug af AAS bestemmes udelukkende totalconcentrationen af metallet og altså ikke koncentrationen af kemiske forbindelse.

les videre på side 2

PRØVER OG BEHANDLING

Idet der forventes et lavt (og måske ikke-påviseligt) indhold af arsen i drikkevandsprøver, blev det valgt at bruge en jordprøve i stedet. Jordprøven er taget fra en forurenede grund, hvor der i 2003 blev bestemt arsen i koncentrationer op til 250mg/kg.

les videre på side 14



Oversigt over mængden af arsen i dansk jord. I det sydvestlige Jylland har nogle få meget høje målinger givet området et meget højt gennemsnit.



TITEL:

Bestemmelse af arsen ved brug af
AAS-grafitovn

TEMA:

Skoleprojekt, Apparatteknik

FORFATTER:

Kenneth Buchwald Johansen

PROJEKT PERIODE:

Fra uge 50, 2008

Til uge 3, 2009

SEMESTER:

3. Semester

HOLD:

3laba0808

Antal sider:

30

SYNOPSIS:

Dette projekt går ud på at indkøre en AAS-grafitovn til bestemmelse af arsen. Grafitovnen skal kalibreres og der skal fastsættes et ovnprogram. Der skal vælges en matrixmodifier og der skal køres standarder for at se, om der kan findes et koncentrationsområde, hvor målinger er mulige og så præcise som muligt.

Ved indkørsel af en ny metode opstår der uforudsete afvigelser som man må tage stilling til undervejs. Feks. har apparatet givet negative absorbanser på standarderne, og der er fremkommet store baggrundstoppe.

Det blev opdaget, at grafitrøret ikke kunne holde til det hårde ovnprogram, hvorfor der blev dannet aske indeni grafitrøret efter et vist antal kørsler. Derfor blev det nødvendigt at rense grafitrøret efter ca. hver 15-20 kørsel.

Det lykkedes at finde et indhold af arsen i en jordprøve, men det kan ikke vurderes, hvor troværdigt resultatet er.

Det har ikke været muligt at validere metoden pga. varierende måleresultater, men det er lykkedes at finde et vejledende linearitetsområde på 1-100 μ g/L.

FORORD

Nærværende rapport er dokumentationen for laboratoriearbejdet i forbindelse med skoleprojektet på laborantuddannelsens 3. semester ved Nordjyllands Erhvervsakademi.

Henvisninger til anden litteratur vil fremgå som fodnoter, der henviser til litteraturlisten. Formålet er at undgå, at litteraturhenvisninger bliver meningsforstyrrende. F.eks. ville en henvisning til „*Concepts, Instrumentation and Techniques in Atom Absorption Spectrophotometry*“ se således ud¹.

Dato

Kenneth Buchwald Johansen

¹Richard D. Beaty og Jack D. Kerber 1993

INDHOLDSFORTEGNELSE

Forord	II
1 Introduktion	1
1.1 Problemformulering	1
1.2 Arsen	1
1.3 AAS-grafitovn	2
1.4 Uddybning og afgrænsning af problemformulering	9
2 Metode og kalibrering	10
2.1 Metode	10
2.2 Fejlfinding	11
3 Prøver og behandling	14
3.1 Spiking	15
4 Metodevalidering	17
4.1 Linearitet	17
4.2 Detektions- og kvantifikationsgrænse	17
4.3 Karakteristisk masse	18
4.4 Genfinding	19
5 Diskussion	20
5.1 Tidsplan	20
5.2 Grafitrør	20
5.3 Prøvemåling	20
5.4 Validering	21
6 Konklusion	22
Litteratur	23

Bilag A	Tidsplan	25
Bilag B	Sikkerhed	26
Bilag C	PerkinElmer-metode	27
Bilag D	Fremgangsmåde ved bestemmelse af arsen med AAS-grafitovn	30

INTRODUKTION

I dette kapitel vil problemformuleringen blive præsenteret. Efter en beskrivelse af principperne i grafitovnen og en beskrivelse af, hvorfor det er interessant at finde arsen, kan problemformuleringen uddybes og afgrænses yderligere.

1.1 Problemformulering

Indstilling og kalibrering af AAS-grafitovn til bestemmelse af arsen efter DS/EN ISO 15586. Der laves fejlretning og optimering på apparat og metode. Metoden valideres.

1.2 Arsen

En artikel¹ i GeologiskNyt fra 2004 om arsen i det danske drikkevand starter således:

„Epidemiologiske undersøgelser har vist, at grundstoffet arsen selv i små mængder kan forårsage alvorlige sygdomme. Grænseværdien i drikkevand er derfor sænket til en femtedel af den tidligere værdi. Det giver en del problemer for grundvandet som drikkevandsressource.“

Grænseværdien, der henvises til er $10\mu\text{g/L}$, som inden 2004 var $50\mu\text{g/L}$. Denne værdi gælder for drikkevand, men grænseværdien for det vand, som vandværket sender ud er kun $5\mu\text{g/L}$.

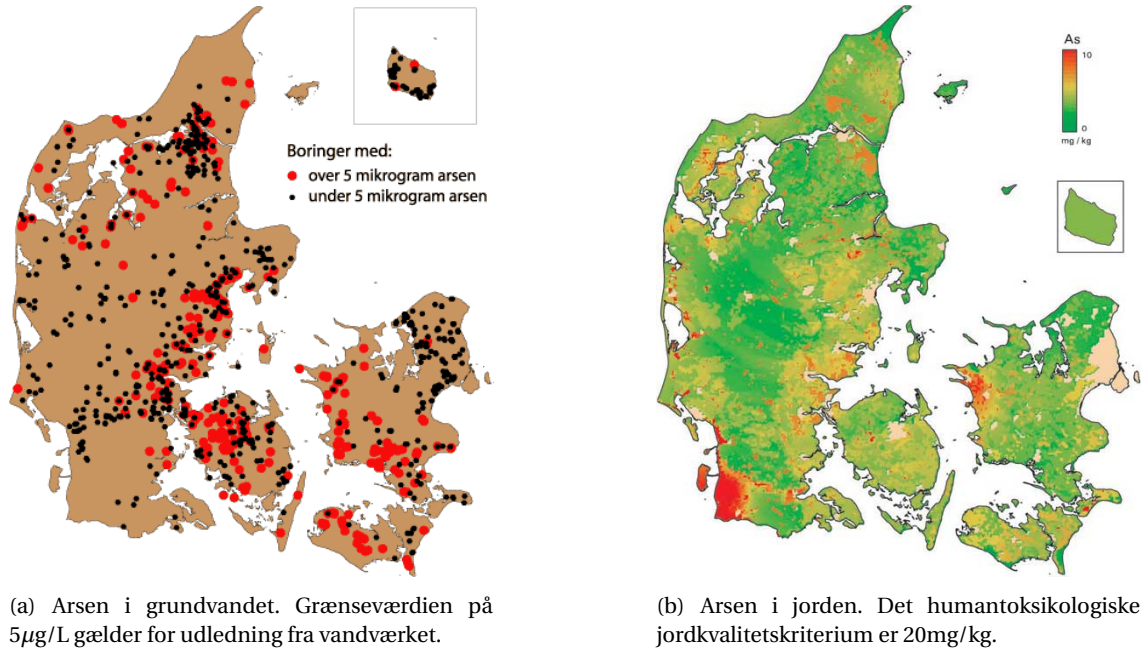
Ifølge artiklen er arsen også det naturligt forekommende sporstof, der oftest overskrider grænseværdierne i danske grundvandsboringer. At grænseværdierne bliver overskredet forholdsvis mange steder i landet, kan ses i figur 1.1(a) på den følgende side.

Giftvirkningen på mennesker deles normalt op i korttids-, dvs. akut forgiftning, og langtids-effekter, som kroniske sygdomme (bl.a. i hud, nerver, og tarm/mave) og kræft (bl.a. hud- og urinvejskræft). Akut forgiftning kræver typisk koncentrationer på 20mg/L , og er derfor ikke et problem i Danmark. Arsen i betydeligt lavere koncentrationer kan derimod være årsag til alvorlige sygdomme, der udvikler sig efter lang tids indtag. Dette hænger bl.a. sammen med, at arsen er vandopløselig og indtages med vand og fødevarer.

De forhøjede koncentrationer af arsen i dansk grundvand og jord stammer normalt fra firmaer, der i sin tid har brugt arsenforbindelser til at trykimprægner træ. Det er også set, at medicinfirmaer har udledt arsen.

¹Søren M. Kristiansen, Per Nørnberg og Loren Ramsay 2004

Det humantoksikologiske jordkvalitetskriterium er 20mg/kg. I figur 1.1(b) ses arsenkoncentrationen i dansk jord i forhold til en grænseværdi på 10mg/kg – denne grænseværdi bruges til undersøgelser af arsenforbindelsernes indflydelse på økosystemet².



Figur 1.1: Kort over arsen i dansk grundvand og jord

1.3 AAS-grafitovn

Der er nødvendigt at forstå opbygningen og princippet i AAS-grafitovnen, for at kunne diagnosticere problemer og lave optimering. I dette afsnit vil opbygningen af apparatet og princippet i det derfor blive gennemgået. Teorien om grafitovnen er skrevet på baggrund af PerkinElmers bog *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atom Absorption Spectrophotometry*³ og *Analyseteknik – Instrumentering og metoder*.⁴

Atomabsorptionsspektrofotometri (AAS) benyttes til bestemmelse af metalkoncentrationer i vandig opløsning. Består prøven af fast stof, som f.eks. fisk eller jord, skal prøven først oplukkes, således at alle metallerne bliver opløst. Ved brug af AAS bestemmes udelukkende totalconcentrationen af metallet og altså ikke koncentrationen af kemiske forbindelse.

Princippet i AAS er, at frie atomer i gastilstanden absorberer lys ved ganske bestemte, stofspecifikke bølgelængder. Lyset absorberes i meget smalle absorptionsbånd. Da alle atomer har forskellige elektronkonfigurationer, vil bølgelængden af det lys, som absorberes være forskelligt alt efter hvilket atom, der er tale om. I AAS måles den energi, der absorberes, hvilket er proportionalt med, hvor meget af det pågældende metal, der er tilstede.

²Danmarks Miljøundersøgelser 2008

³Richard D. Beatty og Jack D. Kerber 1993

⁴Simonsen 2006

Atomabsorptionsspektrofotometeret består af fire dele; en metalspektrallampe, en flamme eller grafitovn, en monokromator og en detektor.

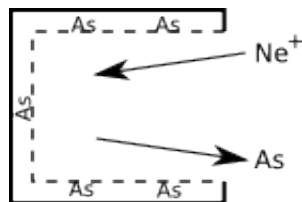
1.3.1 Metalspektrallampen

Metalspektrallampen udsender lys af netop den bølgelængde, som kan absorberes af det metal, der skal analyseres efter. Der benyttes således forskellige lamper alt efter, hvilket metal, der måles på.

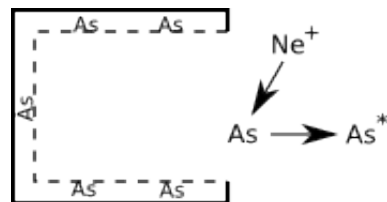
Der findes to forskellige former for metalspektrallamper; Hollow Cathode Lamps (HCL og på dansk *hulkatodelampe*) og electrodeless discharge lamps (EDL). EDL findes kun til et begrænset antal metaller og benyttes ikke i så stort et omfang som HCL, som benyttes her. Derfor vil EDL ikke blive beskrevet nærmere.

Hulkatodelampen

Hulkatodelamper består af en glascylinder med en stangformet anode og en hul, cylindrisk katode (hulkatoden) indeni. Hulkatoden er fremstillet af det pågældende metal. Inde i lampen er en inert gas (normalt argon eller neon) under tryk. Når spændingen i lampen øges, bombarderes katodeoverfladen med neonioner, og der løsrives derved metalatomer fra overfladen. Når metalionerne støder sammen med andre ioner, enten metal- eller neonioner, exciteres de. De exciterede atomer udsender metallens spektrallinier, når de falder tilbage til grundtilstanden. Dette kan ses i figur 1.2.



(a) De positivt ladede neonioner tiltrækkes af den negative katode. Når Ne^+ kolliderer med katoden løsrives arsenatomer.



(b) En ny neonion kolliderer med arsenatomet, der derved exciteres.



(c) Det exciterede As-atom udsender lyskvantet med en frekvens svarende til elektronspringene i As-atomet.

Figur 1.2: Lysudsendelse fra hulkatodelampen

Da der bruges metalioner fra hulkatodens overflade, har lampen også en begrænset levetid. Man anslår at en HCL kan bruges mellem 1000-5000 timer, alt efter hvor stor strømstyrke lampen bruges ved.

1.3.2 Monokromatoren

En monokromator er det filter, der udvælger de bølgelængder, som skal nå frem til detektoren.

Som monokromator anvendes oftest et optisk gitter, der reflekterer og spreder det indfaldne lys (forestil dig en prisme, som jo kan splitte lys op i alle regnbuens farver). En spalte sørger for, at kun den ønskede bølgelængde får lov til at passere. Da spektrallinierne er smalle, bruger man meget små spaltebredder – ved bestemmelse af arsen bruges en spaltebredde på 0,7nm.

Detektoren består af en fotomultiplikator (fotocelle). Heri transformeres lyset til et elektrisk signal, der forstærkes og sendes videre til en computer, der tolker resultatet.

1.3.3 Grafitovnen

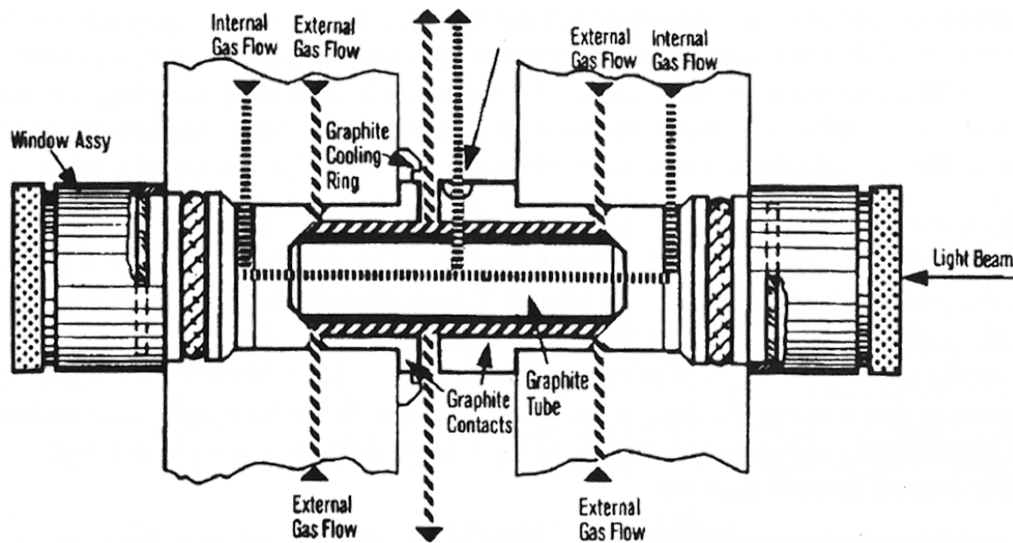
Grafitovnen består af 3 hovedkomponenter; atomiseringsenheden (ovnen), strømforsyning og en programmeringsenhed (i dette tilfælde en PC med tilhørende software).

Atomiseringsenheden

Atomiseringsenheden består af de følgende komponenter:

- grafitrør
- elektriske kontakter
- lukket vandkølingssystem
- inert gas-enhed

Grafitrøret fungerer som varmeelement, idet de elektriske kontakter sætter strøm gennem røret, som reagerer ved at skabe varme - derved bliver både rør og prøve opvarmet. Røret er placeret vandret i apparatet, så spektrofotometret lysvej går gennem åbningerne i enderne af grafitrøret. Røret sidder indeni et lukket kølingssystem baseret på vandkøling. I hver ende af kølingssystemet sidder der små vinduer, der tillader lys at slippe igennem. Vinduerne beskytter også røret og rørets indhold mod oxidation fra luften. For at grafitrøret ikke skal omdannes til carbondioxid, er det placeret i en inert gasatmosfære. Den inerte gasatmosfære etableres ved hjælp af et indre og et ydre argonflow. Det indre argonflow går fra rørets ender til centrum af røret, hvilket forhindrer en kondensation, som kan opstå, da rørets ender er koldere end midten. Udenfor er grafitrøret omgivet af den samme inerte gas (ydre gasflow), der også skal beskytte grafitrøret. Disse to flow styres af forskellige kontrolenheder, sådan at gasflowet kan afbrydes indeni grafitrøret under atomiseringen. Derved øges prøvens opholdstid i røret og målingssignalet. Alt dette kan ses i figur 1.3 på næste side.



Figur 1.3: Atomiseringsenhed i grafitovn. Det indre gas-flow sendes ind gennem begge ender af grafitrøret for at fordampe ud af hullet i toppen af røret. Hullet i toppen af røret bruges også til at injicere prøve igennem. Røret omgives af det ydre gas-flow. Elektriske kontakter sørger for at grafitrøret varmes. Det indre gas-flow stoppes og prøven atomiseres. Et kølingsystem sørger for at røret hurtigt kan køles ned igen. I hver ende af enheden sidder der små vinduer, som sørger for at systemet er lukket, men samtidig tillader spektrofotometeret at måle på prøven.

Strømforsyning og programmeringsenhed

Disse to enheder sørger for kontrol af strøm, temperatur, gasflow og spektrofotometer. Strømforsyningen laver en spænding over grafitrøret, der resulterer i en varmeudvikling. Programmeringsenheden er normalt tilkoblet en computer med passende software, således at alle parametre kan ændres fra computeren, der også håndterer alle data.

Atomisering

I modsætning til flammeteknik sker atomiseringen i grafitovnen i flere trin. Der fastlægges et ovenprogram, som inddeles i flere faser:

1. Tørring, hvor opløsningsmidlet fordampes,
2. Foraskning, hvor matrix atomiseres,
3. Atomisering, hvor det søgte metal atomiseres og måles,
4. Udglødning, hvor grafitrøret renses.

Temperatur og længde af de forskellige faser varieres efter metal, der søges efter og hvilken prøve, der er tale om. Signalstørrelsen er nemlig afhængig af, hvor fuldstændig atomiseringen er. Den optimale atomiseringstemperatur vil derfor variere alt efter, hvilken matrix, der er i prøven.

Ved atomiserinstrinnet lader man grafitovnen varme op til den høje temperatur øjeblikkeligt. Det vil sige, at der ved atomiseringsfasens begyndelse sættes fuld spænding på røret i kort

tid, hvorved den ønskede atomiseringstemperatur opnås umiddelbart med det samme. Dette medfører, at metallet atomiseres inden for et lille tidsinterval, hvilket kan betyde færre interferenser og lavere atomiseringstemperaturer. Dette kaldes *max power atomisering*.

Prøven injiceres i grafitrøret og placeres på en lille grafitplade, der kaldes en *L'vov-plattform*. Platformen har til formål at sørge for, prøven ikke varmes op præcis i takt med grafitrøret men i stedet lidt langsommere. Herved vil den indre gas nå at blive varmet op samtidig med prøven, så de søgte atomer ikke kan nå at reagere med prøvens matrix og gendannes til molekyler, når de kommer ud i gassen. Dette kan betyde færre matrixinterferenser.

1.3.4 Interferenser

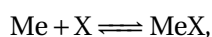
Ved brug af grafitovnsteknik burde det teoretisk set være muligt at undgå interferenser fra matrix, da prøven forbehandles og befries for matrix inden atomisering. I praksis er det sjældent muligt at fjerne matrix helt uden også at fjerne noget af det søgte metal.

Baggrundsabsorption

Metalatomerne i prøven absorberer kun lyset ved bestemte spektrallinier, mens matrix kan blokere større dele af spektret. Herved kan matrixens brede bånd dække over prøvens spektrallinier, hvorved der fås et fejlsignal. Der findes flere muligheder for korrektion af baggrundssignalet. En mulighed er at optimere ovnprogrammet. I teorien kan et optimeret ovnprogram fjerne matrix helt fra prøven. Det er i praksis ikke muligt at opnå en effektivitet på 100%, men store dele af matrix kan dog fjernes på denne måde. Det er derfor vigtigt, at forskningsfasen optimeres mest muligt, da det er her, at matrix atomiseres. For at fjerne matrix er det nødvendigt at have en forskningstemperatur, der er højere end matrixens atomiseringstemperatur. Der kan i nogle tilfælde være problemer med at fjerne matrixen, hvis det søgte metal og matrixen atomiseres inden for det samme temperaturinterval. Dette er et problem, da det så ikke er muligt at fjerne matrixen uden tab af prøve.

Ikke-spektrale interferenser

Ikke-spektrale interferenser kan være et resultat af, at komponenter fra matrix fastholder metalatomerne på molekyleform. Dette illustreres ved følgende generelle ligning:



hvor Me er frie metalatomer og X er matrixkomponenter.

Ikke-spektral interferenser kan blandt andet udgås ved at tilsætte salpetersyre til prøven, således at det søgte metal holdes på ionform.

Matrixmodifikation

For at forbedre udskillelsen af matrix, kan man tilsætte en matrixmodifier til prøven. Denne matrixmodifier kan sænke atomiseringstemperaturen for matrixen eller hæve atomiserings-

temperaturen for det søgte metal. Herved kan matrix atomiseres uden tab af prøve.

Da det ikke er muligt at fjerne al matrix fra prøven ved brug af matrixmodificer, kan der stadig være matrix, som kan give et baggrundssignal, og der kan derfor opstå interferens. Der kan korrigeres for dette baggrundssignal ved hjælp af *Continuum source automatic background*-teknikken.

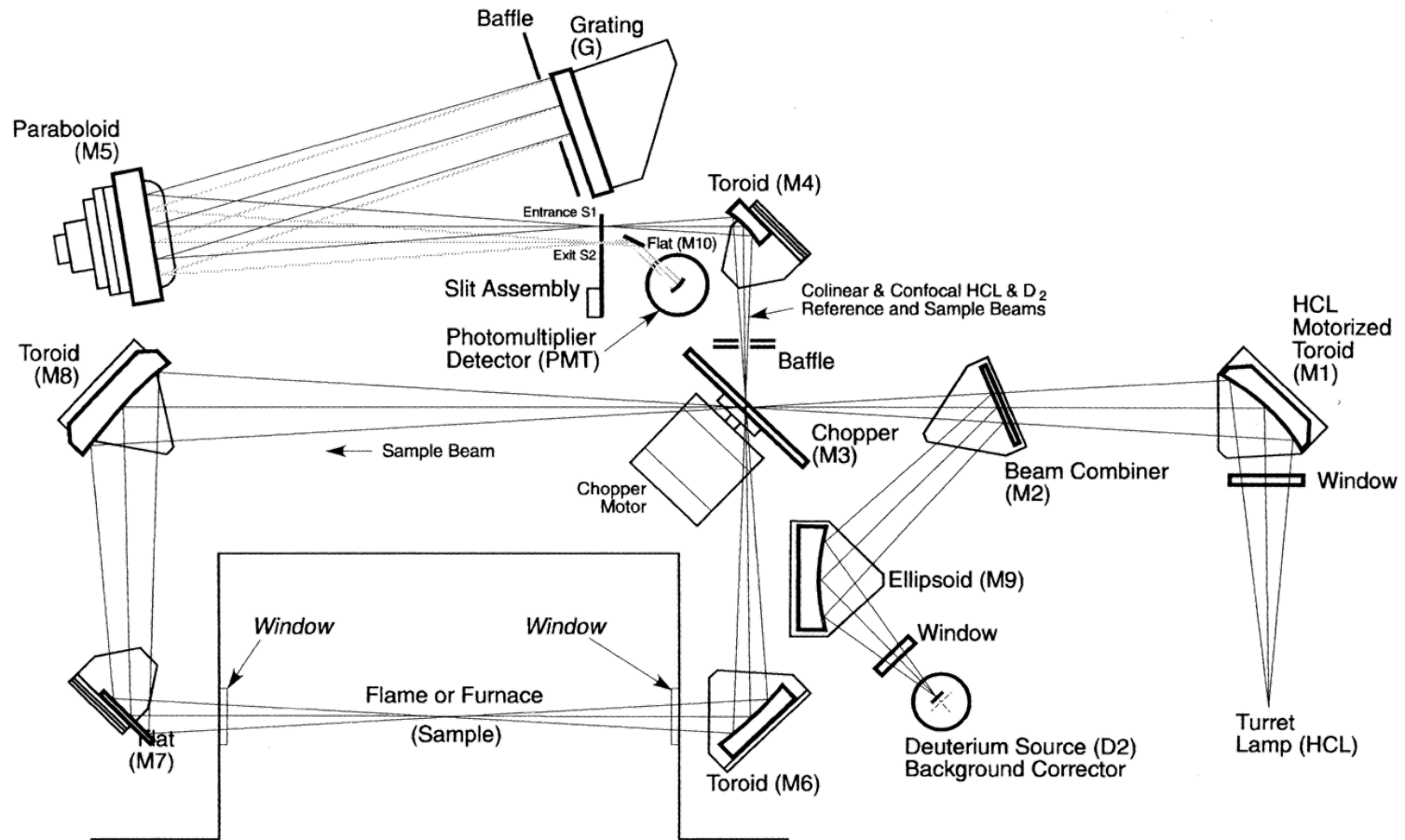
Continuum source automatic background corrector-teknikken

Denne teknik giver mulighed for automatisk måling og compensation for enhver baggrundskomponent, der kan være tilstede ved en AAS-måling. I denne teknik udnyttes det, at en deuteriumlampe, i modsætning til spektrallamper, udsender et bredt kontinuert spektrum. Deuteriumlampens lys passerer uhindret gennem grafitrøret. Monokromatoren udskærer en del af dette lys, typisk 0,7nm., men atomabsorptionslinierne er kun 0,001nm. brede, og denne absorption kan næsten ikke måles i forhold til hele lysmængden. Til gengæld vil baggrundsabsorptionen stadig være den samme, da denne ikke er knyttet til en smal absorptionslinie. Dette betyder, at det kun er baggrundssignalet der måles, når der anvendes en deuteriumlampe. Signalet kan korrigeres på følgende måde:

Absorption på lys fra metalspektrallampen:	metal + baggrund
Absorption på lys fra deuteriumlampen:	baggrund
Forskel:	metal

For at opnå automatisk baggrundskorrektion sendes lyset fra begge lamper gennem grafitovnen på skift, hvorved apparatet kan beregne baggrundssignalet og derved lave en korrektion.

Hele spektrofotometerdelen af den anvendte AAS-grafitovn kan ses i figur 1.4 på den følgende side.



Figur 1.4: Spektrofotometerdelen af AAAnalyst 300. Til højre ses hulkatodelampen, der udsender metallets spektrallinier. Deuteriumlampen (lige til venstre for HLC'en) udsender et kontinuert spektrum i samme retning som hulkatodelampen. Signalerne sendes gennem grafitovnen og videre rundt indtil de når den øverste del af figuren (grating), som er monokromatoren. Signalet sendes derefter ned til detektoren (PMT).

1.4 Uddybning og afgrænsning af problemformulering

Med baggrundsvidenen på plads, kan der nu kigges nærmere på problemformuleringen og få specificeret, hvad der skal fokuseres på.

Der ønskes at finde en metode til bestemmelse af arsen i drikkevand og/eller jord.

Ved indkørsel af metoden skal der bruges matrixmodifier og Continuum source automatic background-teknikken for at sænke mængden af matrix. Desuden bruges der grafitrør med indbygget L'vov-plattform, og der bruges max power ved atomiseringen (ramp tid = 0 sek).

I første omgang lægges der ikke vægt på at der skal bestemmes arsen i en specifik prøve. Det vigtigste er at få apparatet kalibreret og få kørt nogle standarder, så apparatet og metodens begrænsninger opdages. Således kan der blive optimeret på apparatet, så målingerne bliver så realistiske som muligt.

Når apparatet synes at fungere tilfredsstillende, kan der måles på nogle prøver for at se, om arsenindholdet kan bestemmes. Samtidig kan det slås fast, hvor stor en indflydelse matrix har.

Ved validering fokuseres der i første omgang på at bestemme detektionsgrænse, linearitetsområde, karakteristisk masse og genfindning.

METODE OG KALIBRERING

I dette kapitel omtales metoden. Der diskuteres, hvordan metoden og apparaturet er blev og kan blive optimeret.

2.1 Metode

Som udgangspunkt arbejdes der efter DS/EN ISO 15586¹, som er en international standard til bestemmelse af sporelementer i vand. Det er i første omgang underordnet, om der arbejdes med jord- eller vandprøver, da metoden først afprøves og optimeres mod standarder. Men som det fremgår af afsnit 1.3.4 på side 6, afhænger ovenprogrammet (især foraskningstrinnet) meget af, hvad man kan forvente at finde i matrix.

Til konservering af prøver og standarder anvendes der koncentreret salpetersyre, som er ætsende og afgiver nogle meget ubehagelige dampe (se bilag B på side 26). Derfor arbejdes der med briller, handsker og stinkskab.

2.1.1 Apparatur

Der benyttes en AAnalyst 300 Atomic Absorption Spectrometer fra PerkinElmer med grafitovn (model HGA-850) samt autosampler (model AS-800).

AAS'en er udstyret med automatisk lampetårn. Apparatet indstiller selv de lamper, der manuelt sættes i lampetårnet, hvilket giver ens og nøjagtig indstilling af lamperne. Der anvendes en hulkatodelampe.

AAnalyst 300 anvender dobbeltstråleteknik, og der er automatisk monokromator, hvor bølgelængde og spaltebredde indstilles for hvert enkelt metal. Apparatet anvender *Continuum source automatic background*-teknikken, hvorved der korrigeres for baggrundsabsorption. Til dette benyttes en deuteriumlampe, der udsender et kontinuert spektrum.

Autosampleren doserer og injicerer prøven. Prøvemængden er 20 µL.

2.1.2 Matrixmodificier

Ifølge DS/EN ISO 15586 bør der bruges en matrixmodificier bestående af Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂. Palladiums stabiliseringsmekanisme (altså præcis, hvad den gør) har været omdiskuteret i årevis – der er dog enighed om, at det skal bruges på nitratform². Der er lavet undersøgelser³ med palladium som matrixmodificier, der viser, at ved tilsætning af palladium kan man bruge højere

¹Dansk Standard 2004

²PerkinElmer 2008a

³Matsumoto 1993

temperaturer til forbehandling og foraskning, uden at det søgte metal atomiseres – palladium hæver altså atomiseringstemperaturen for det søgte metal. Derudover dygtiggør palladium sig ved ikke at afgive ekstra baggrundsstøj i nærheden af de bølgelængder, der normalt arbejdes med.

Magnesiumnitrat bruges ofte sammen med palladium for at reducere interferensen fra chlorid og andre metalioner. Generelt er det anbefalet at bruge magnesiumnitrat hvis man skal analysere biologisk materiale og fødevarer.

Palladiumnitrat er lokalirriterende og magnesiumnitrat er ætsende, så der arbejdes med handsker - og for en sikkerheds skyld også med briller og stinkskab (se bilag B på side 26).

2.1.3 Ovnprogram

Der blev kørt mange kørsler på As-standarder med ovnprogrammet, som apparatet var forudindstillet til. Dette blev gjort, da DS/EN ISO 15586 kun indeholder foreslag til forasknings- og atomiseringstemperaturer. Standarden udtaler sig ikke om, hvor lang tid, de enkelte trin skal tage. Dette program gav en del problemer, som er beskrevet nærmere i afsnit 2.2. Målinger med dette ovnprogram gav også en meget dårlig repeterbarhed.

Efter søgning på PerkinElmers hjemmeside efter problemløsninger, blev en rapport om bestemmelse af arsen i drikkevand fundet. En rapport, som en PerkinElmer-ansat har lavet ved brug af næsten det samme udstyr som er tilgængeligt her (en *storesøster* til AAnalyst 300, dog med en EDL-lampe i stedet). Rapporten findes som bilag C på side 27. Der blev skiftet til ovnprogrammet fra denne rapport, og dette viste sig at virke bedre (se afsnit 2.2). De to ovnprogrammer kan ses i tabel 2.1. PerkinElmers ovnprogram er desuden illustreret grafisk i figur 2.1 på den følgende side.

Trin	Temp. (°C)	Ramp tid (s)	Hold tid (s)	Indre gasflow (mL/min)	Trin	Temp. (°C)	Ramp tid (s)	Hold tid (s)	Indre gasflow (mL/min)
Tørring	100	5	20	250	Tørring	110	1	20	250
Tørring	140	15	15	250	Tørring	130	20	30	250
Foraskning	1300	10	20	250	Foraskning	1100	10	40	250
Atomisering	2300	0	5	0	Atomisering	2100	0	5	0
Udglødning	2600	1	3	250	Udglødning	2450	1	5	250

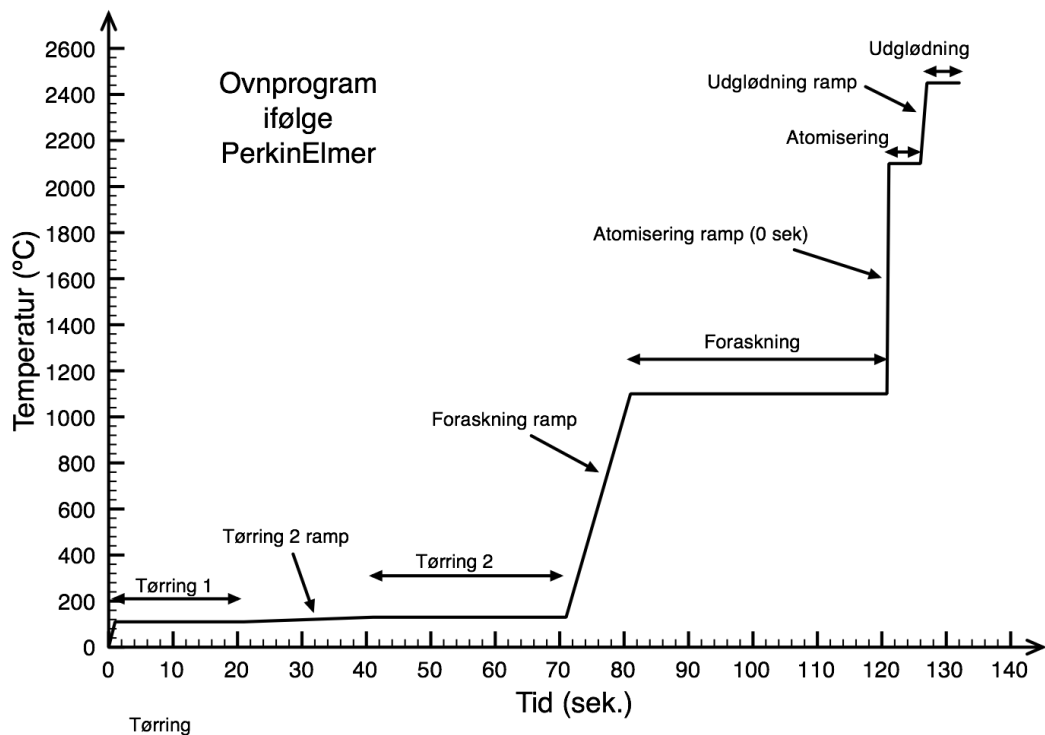
(a) Graftitovens forudindstillede ovnprogram til bestemmelse af As.

(b) Ovnprogram ifølge PerkinElmers rapport til bestemmelse af As i drikkevand.

Tabel 2.1: Graftitovn-programmer

2.2 Fejlfinding

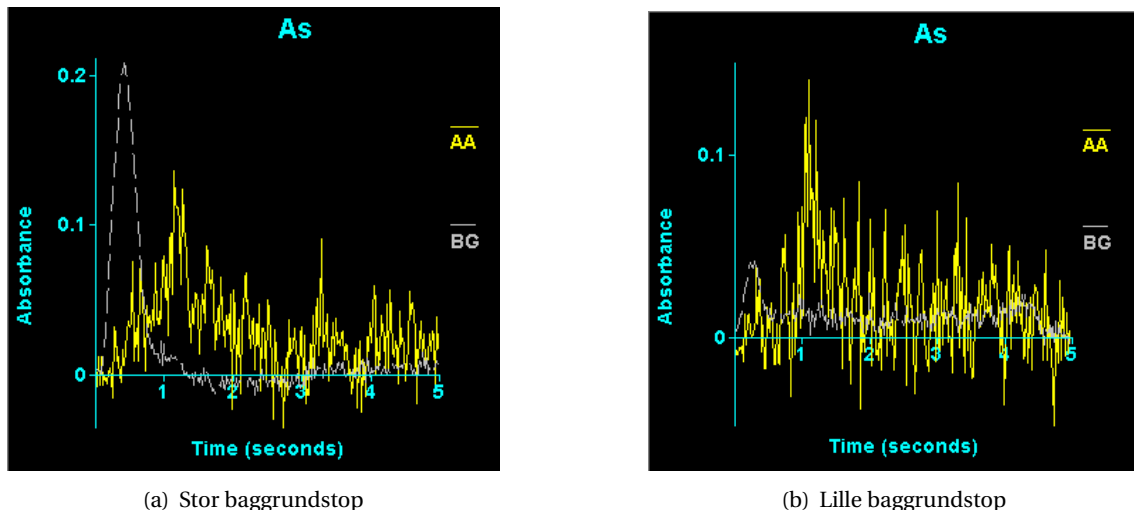
Som forventet opstår der uforudsete problemer og uregelmæssigheder ved indkørsel af en ny metode. De opståede problemer er diskuteret i det følgende.



Figur 2.1: Det anvendte ovnprogram. Taget fra Hergenreder 2005 (se bilag C på side 27)

2.2.1 Store baggrundssignaler

Et af de først problemer, der opstod, kan ses i figur 2.2(a). Der opstår en stor top på baggrunds-



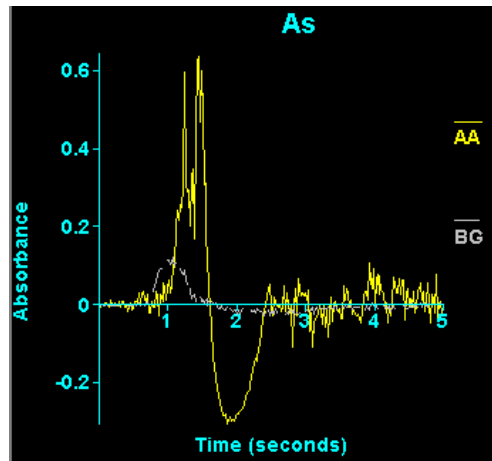
Figur 2.2: Baggrundstoppe

signalet, som vil blive fraregnet prøvemålingen. Dette er naturligvis ikke optimalt, da man ønsker så lidt baggrundsstøj som muligt. Baggrundstoppe blev mindre i takt med antal kørsler, men hver gang en ny serie af kørsler blev sat igang, genopstod baggrundsfejlen. Fejlen blev

opfattet og accepteret som apparatets tilvending til analytterne.

2.2.2 Negativ absorbans

Efter kalibreringen opstod et nyt problem. Pludselig målttes der en negativ absorbans på standarderne. Dette kan ses i figur 2.3. Løsningen på dette problem var mere vanskeligt at finde frem til. Til alt held viste det sig, at producenten af grafitovnen (PerkinElmer) var blevet spurgt ind til et lignende problem tidligere og derfor havde beskrevet nogle mulige løsninger på deres hjemmeside. Der findes en indstilling i grafitovnen, der hedder BOC, som står for „Baseline offset correction“ (time). BOC er en måling lige inden atomiseringen, hvor grundlinien bestemmes for toparealerne. På grund af den lange målingstid (flere sekunder) kan grundlinien nemlig godt flytte sig lidt og give nogle afvigende resultater. BOC'en forbedrer præcision og nøjagtighed. Det viser sig også, at hvis man sætter BOC-tiden op og minimerer måletiden på atomiseringssignalet, kan detektionsgrænsen også forbedres. Faktisk kan man optimere sig frem til en forbedring af faktor 2 blot ved indstilling af disse to værdier.⁴



Figur 2.3: Fejllæsning

Ifølge PerkinElmers „Ofte stillede spørgsmål“⁵ kunne man øge BOC-tiden for at undgå negative målinger på baggrundssignalet. Det samme viste sig at gælde for målinger på prøver, for de negative absorbanser forsvandt, da BOC og målingstid blev ændret iht. PerkinElmers rapport (bilag C på side 27).

2.2.3 Aske i grafitrøret

Efter et hav af målinger, der blev stadigt mere ustabile, viste det sig, at der blev dannet aske inde i grafitrøret. Asken absorberede naturligvis lyset og havde altså en stor del af skylden for de afvigende målinger. Sandsynligvis stammer asken fra selve grafitrøret, der trods alt udsættes for et hårdt ovnprogram. Argonstrømmen rundt om og indeni røret har netop til formål at beskytte røret fra at oxidere, men i dette tilfælde, er det ikke nok. Efter én serie af kørsler (standarder, kontroller og prøver), kan der ses et lag af aske på indersiden af grafitrøret. Det er altså nødvendigt at tage grafitrøret ud efter ca. hver 15-20 kørsel.

⁴Hergenreder 2005

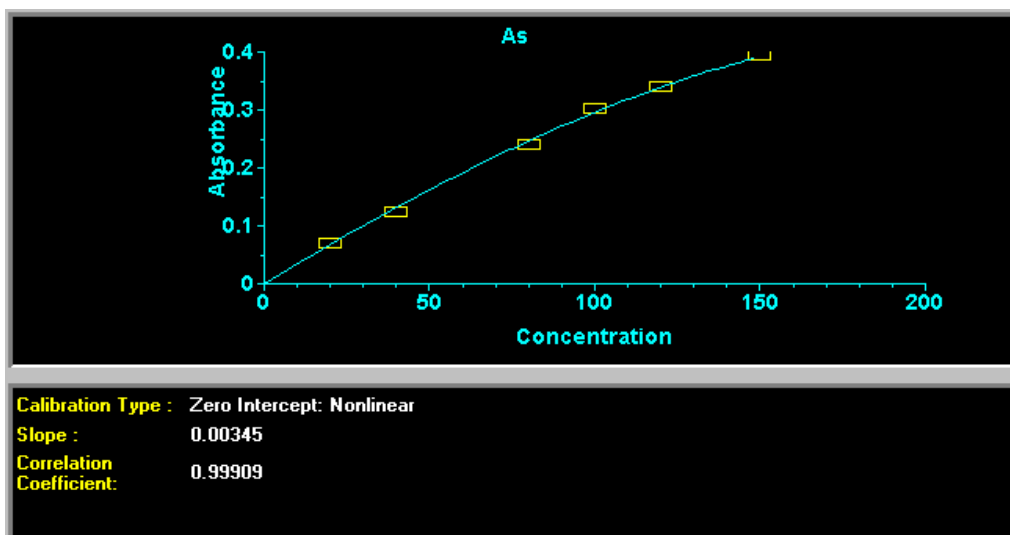
⁵PerkinElmer 2008b

PRØVER OG BEHANDLING

Idet der forventes et lavt (og måske ikke-påviseligt) indhold af arsen i drikkevandsprøver, blev det valgt at bruge en jordprøve i stedet. Jordprøven er taget fra en forurenede grund, hvor der i 2003 blev bestemt arsen i koncentrationer op til 250 mg/kg. Dette er en stor overskridelse af det humantoksikologiske jordkvalitetskriterium på 20 mg/kg.

Prøverne blev oplukket iht. DS 259¹, hvilket vil sige ved at tørre prøven og koge afvejede prøver med salpetersyre og vand inden filtrering. Det var desuden nødvendigt at si prøven, så diverse sten og græs kunne kasseres inden oplukning.

I figur 3.1 ses kalibreringskurven, der blev brugt til bestemmelse af arsen i jordprøven. Som det ses, er der ikke nødvendigvis linearitet på en sådan kurve – softwaren tager selv højde for kurvens afbøjning (bemærk den høje korrelationskoefficient). Der blev lavet tredobbelte be-



Figur 3.1: Kalibreringskurve til måling på jordprøve

stemmelser på prøve og kontrol. Som kontrol er brugt en opløsning af $\text{AsHNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ med koncentration $10\mu\text{g/L}$. Måleresultaterne kan ses i tabel 3.1.

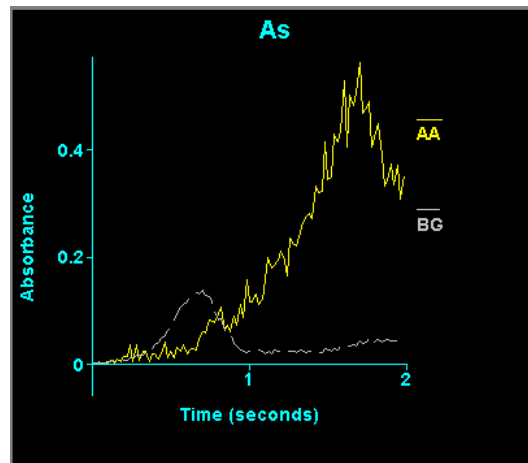
	$m_{\text{prøve}}$	konc. (mg/kg)	konc. ($\mu\text{g/L}$)	CV%	RF%
Kontrol ($10\mu\text{g/L}$)	-	-	11,18	21%	12%
Jordprøve	1,001	114,8	11,47	5,9%	-

Tabel 3.1: Målinger på prøve og kontrol

I figur 3.2 på den følgende side ses, at der ved målinger på prøven fremkommer en relativt stor

¹Dansk Standard 1982

baggrundstop.



Figur 3.2: Signal for en jordprøve

3.1 Spiking

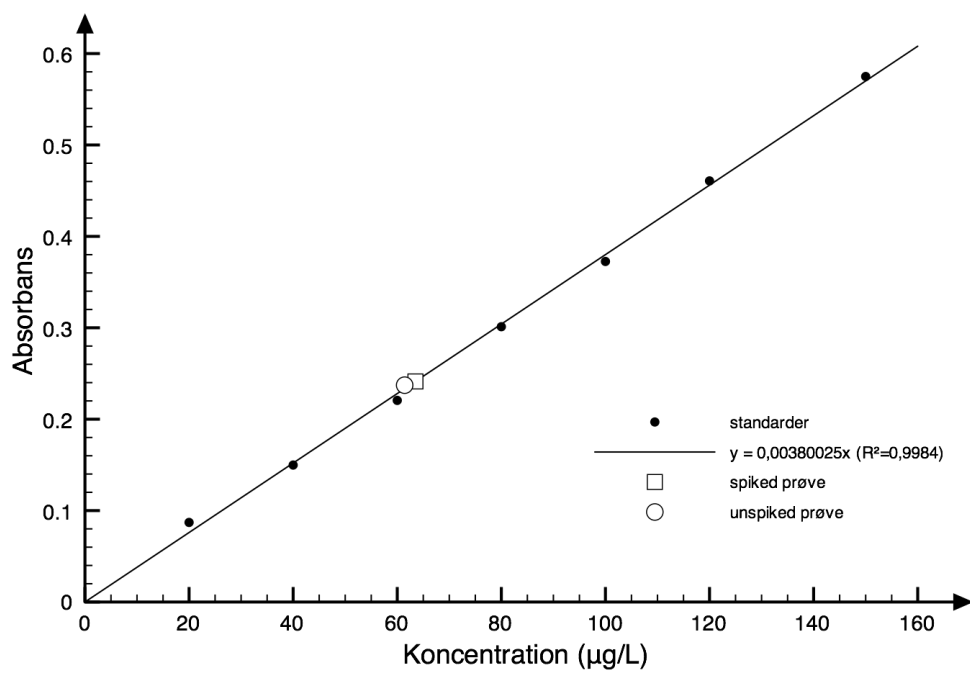
For at kunne bestemme hvor god genfinding, der er ved metoden, spikes en prøve. Ved bestemmelsen på 1. prøve, blev koncentrationen bestemt til ca. $115\mu\text{g/L}$. Der spikes med ca. 50%, så prøven blev spiked med $50\mu\text{g/L}$ arsen fra standarden. I tabel 3.2 ses data for standarder og prøver. Dataene er plottet i figur 3.3 på den følgende side.

Konc. ($\mu\text{g/L}$)	Abs.	CV%
40,0	0,1498	4,0%
60,0	0,2206	2,8%
80,0	0,3012	2,8%
20,0	0,0870	9,2%
100,0	0,3725	8,0%
120,0	0,4607	5,0%
150,0	0,5749	5,9%

	$m_{\text{prøve}}$ (g)	konc. (mg/kg)	konc. ($\mu\text{g/L}$)	CV%
Spiked prøve	1,0144	125,0	12,33	62%
Prøve	0,9994	122,8	12,29	65%

Tabel 3.2: Standarder og prøveresultater til spiking.

Der vendes tilbage til beregningerne på genfindingen i afsnit 4.4 på side 19.



Figur 3.3: Plot af standarder og prøver (spiked)

METODEVALIDERING

Formålet med dette kapitel er at forsøge på at validere, om metoden og apparatet giver en troværdig måling af arsenkoncentrationen.

4.1 Linearitet

Det ønskes at finde det koncentrationsområde, hvor der er lineær sammenhæng mellem absorbansen og koncentrationen. Til dette skal der bruges mindst 6 målinger på forskellige koncentrationer. Hver af målingerne skal minimum have dobbeltbestemmelse. Der skal laves en visuel vurdering af lineariteten, og der skal findes en korrelationskoefficient $\geq 0,999$.

I tabel 4.1 ses målinger på de 6 standarder, der bruges til linearitetsbestemmelse. Det ses, at målingerne bliver mere usikre, når der måles på små koncentrationer (høj CV%).

Konc. ($\mu\text{g/L}$)	Abs.	CV%
20	0,0699	12
40	0,1257	20
80	0,2400	2,1
100	0,3027	6,7
120	0,3415	5,5
150	0,3938	0,86

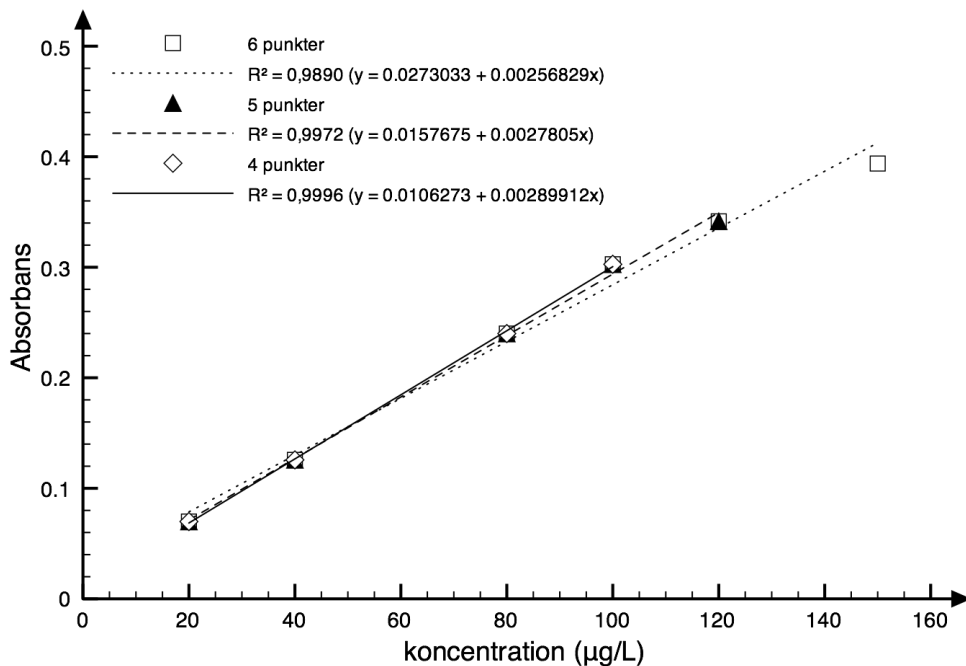
Tabel 4.1: Målinger på standarder

I figur 4.1 på næste side er dataene plottet. Det ses at kurven bøjer af omkring koncentration $100\mu\text{g/L}$. Ved lineær regression ses det, at der først er tilfredsstillende linearitet, når de sidste to punkter fjernes. Der er altså linearitet i koncentrationsområdet $0-100\mu\text{g/L}$. Det kan dog ikke bekræftes endegyldigt, da der nu kun ligger 4 målinger til baggrund for resultatet – området kan dog bruges som vejledende måleområde.

Ved brug af Aanalyt 300 er det faktisk ikke nødvendigt med linearitet. Som det sås i figur 3.1 på side 14, kan der sagtens være god korrelation uden linearitet. Softwaren kan godt lave beregninger på kurver, der bøjer af, hvorfor man kan benytte langt større koncentrationsområder, end lineariteten tillader.

4.2 Detektions- og kvantifikationsgrænse

Det, der især er en fordel ved brug af grafitovnsmetoden er, at der kan bestemmes meget små koncentrationer. Det er derfor yderst interessant, præcist hvor små koncentrationer, man kan bestemme og hvornår man kun kan sige, at der er påvist indhold i prøven.



Figur 4.1: Linearitetsbestemmelse. Det ses at de punkterne ved koncentration 120µg/L og 150µg/L skal fjernes, før korrelationskoefficienten er tilstrækkelig høj.

Desværre har målinger på lave koncentrationer været uhyre ustabile. DS/EN ISO 15586 angiver en detektionsgrænse på ca. 1 µg/L, men målinger på denne koncentration med det anvendte ovnprogram og apparatur giver negative målinger. Det blev forsøgt at måle på en standard med koncentration 5 µg/L, men dette viste sig også at være meget ustabil. Efter to målinger, der begge gav nogle rimelige resultater, begyndte målingerne at svinge ned under nul. Problemet skyldes overlast af grafitrøret (se afsnit 2.2.3 på side 13). Det er altså ikke lykkedes at måle på nok ens standarder til at detektions- og kvantifikationsgrænsen kan bestemmes.

4.3 Karakteristisk masse

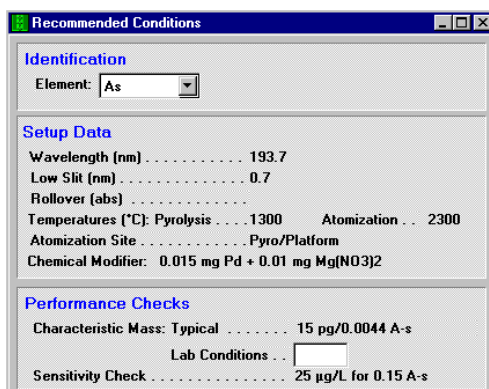
Karakteristisk masse er et udtryk for den mængde analyt, der giver en absorbans på 0,0044 A·s. Karakteristisk masse kan bruges som en indikator for, hvor godt apparatet er optimeret. Jo mindre karakteristisk masse, desto mindre koncentrationer kan apparatet bestemme.

DS/EN ISO 15586 angiver en karakteristisk masse på 15pg, og ligeledes gør apparatet (figur 4.2 på den følgende side). Den karakteristiske masse bestemmes med ligningen

$$m_0(\text{pg}) = \frac{V(\mu\text{L}) \cdot c(\mu\text{g/L}) \cdot 0,0044 \text{ A} \cdot \text{s}}{\text{Abs}(\text{A} \cdot \text{s})},$$

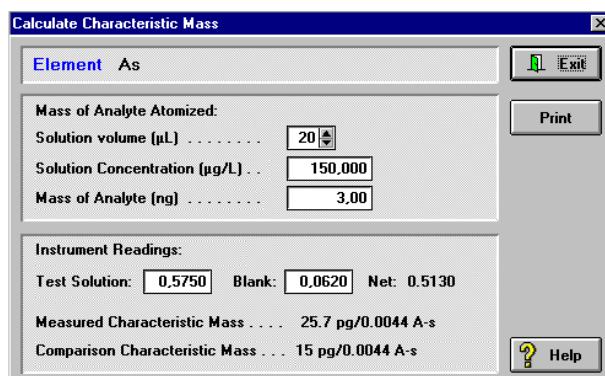
men apparatet kan også selv beregne den. Der skal bruges en opløsning, hvis koncentration ligger indenfor det lineære område.

Pudsigt nok bliver den karakteristiske masse mindre, jo større koncentration, der måles på. Ved 150 µg/L blev værdien $m_0 = 25,7\text{pg}$ fundet. Dette kan ses i figur 4.3 på næste side.



Figur 4.2: Anbefalede indstillinger fra softwaren. Den karakteristiske masse er 15pg.

Der er altså stadig en del optimering, hvis man skal ned mod den optimale følsomhed på apparatet.



Figur 4.3: Bestemmelse af karakteristisk masse med AAS'ens software.

4.4 Genfinding

Genfindingsprocenten findes ved at spike prøven. Dette er beskrevet i afsnit 3.1 på side 15, hvor også måledataene er at finde. Genfindingsprocenten findes ved

$$\begin{aligned}
 \text{Genfinding} &= \frac{c_{\text{spiked prøve}} - c_{\text{prøve}}}{c_{\text{spiked}}} \cdot 100\% \\
 &= \frac{12,33\mu\text{g/L} - 12,29\mu\text{g/L}}{50\mu\text{g/L}} \cdot 100\% \\
 &= 0,08\%.
 \end{aligned}$$

Det er tydeligt, at der ikke bliver målt nok arsen med metoden. Det kan nærmest ikke ses, at prøven er blevet spiked. Dette kunne tyde på, at ovenprogrammet ikke er godt nok til denne prøvetype, eller at der er ikke-spektrale interferencer, der binder arsenen, således at noget af arsenen ikke er på ionform og altså ikke bliver målt med.

5.1 Tidsplan

Tidsplanen, som ses i bilag A på side 25, er igennem ugerne blevet ændret en del gang. Til trods for det, holdt den stadig ikke. Efter så meget optimering som det var muligt, var målingerne stadig meget ustabile, og en acceptabel standardkurve kunne ikke genskabes. Det blev derfor besluttet at bestille en As-standard, for at se, om de kemikalier, der blev brugt til at lave standarder med inden da, ikke skulle være egnede til formålet – altså om der kunne laves mere stabile standardkurver med en indkøbt As-standard.

5.2 Grafitrør

Efter den indkøbte standard ankom, blev det bemærket, at grafitrøret ikke så helt regelmæssigt ud. Grafitrøret var brændt af, og efter en udskiftning begyndte analyserne at give nogle bedre resultater. Det vides altså ikke, om det har hjulpet med den nye As-standard. Grafitrøret kunne simpelthen ikke klare de højere atomiserings- og udglødningstemperaturer, hvorved der blev dannet aske indeni røret. Det blev altså nødvendigt at rense grafitrøret hver gang der blev kørt 15-20 kørsler.

Generelt må man sige, at indkørslen langt fra er færdig. Det er bestemt ikke hensigtsmæssigt, at det er nødvendigt at rense grafitrøret så tit, da det derfor også er nødvendigt at rekalisere grafitovnen og køre en ny kalibreringsrække.

5.3 Prøvemåling

Ved måling på jordprøven blev der fundet en koncentration på 114,8mg/kg med en CV% på 5,9. Denne koncentration kan meget vel være tæt på den sande værdi, men med de store udsving i målingerne, der generelt er dukket op, er det ikke sandsynligt. Ved måling på jordprøverne kom der en ret stor baggrundstop (se figur 3.2 på side 15), som kunne tyde på en ret betydelig matrix. Det anvendte ovnprogram er ikke optimalt til jordprøver, da det jo er lavet til drikkevandsprøver. Der må forventes en større mængde – og noget mere varieret – matrix i jordprøver. Dette kunne især ses på genfindingsprocenten, hvor man faktisk ikke kunne se, at prøven var blevet spiked. Dette er med til at gøre målingerne utroværdige.

Ved måling på en kontrol fremkom der en RF% på 12%. Dette må betragtes som et forholdsvist godt resultat, når man tager de mange problemer med metoden i betragtning.

5.4 Validering

Det har ikke været muligt at validere nogen del af metoden. Det har kunnet lade sig gøre at finde et vejledende linearitetsområde (0-100 μ g/L), men generelt har målingerne været for varierende til præcise bestemmelser. Dette skyldes især, at der var en øvre grænse for, hvor mange målinger der kunne laves, inden grafitrøret skulle renses og det var nødvendigt at lave en ny kalibrering.

Især mangler der en bestemmelse af detektionsgrænsen, da noget af det mest interessante ved grafitovnsmetoden er, at man kan bestemme meget små koncentrationer.

Næste skridt i retningen mod en bedre analysemetode vil være at skaffe nogle mere stabile grafitrør og afprøve et nyt ovnprogram, der kan neutralisere større mængder af matrix.

KONKLUSION

AAS-grafitovnen er blevet kalibreret til bestemmelse af arsen, og der er blevet målt på en jordprøve. Analysemetoden var ikke beregnet til jordprøver, hvilket man kan se på prøvemålingerne, hvor der er store baggrundstoppe. Det er lykkedes at finde arsen i jordprøven, men om den fundne koncentration er realistisk, er svært at sige. Generelt har målingerne været meget varierende, og jo mindre koncentrationer, der er blevet målt på, desto værre har præcisionen været. Følsomheden for analysemetoden kan altså ikke siges at være særlig god.

Et for hårdt ovnprogram har resulteret i, at der blev en begrænsning for, hvor mange kørsler, apparatet kunne håndtere. Ved hver kørsel blev der dannet en lille mængde aske indeni grafitrøret, så når standarderne var kørt igennem, var der ikke mange kørsler tilbage, inden grafitrøret skulle tages ud og renses, og man måtte starte forfra med standarderne.

Alt i alt må man konkludere, at der stadig ligger en del arbejde forud, hvis man skal have indkørt arsenbestemmelsen til at give troværdige og præcise resultater.

Undertegnede har lavet en lille guide til andre, der skulle finde det interessant at indføre arsenbestemmelse i deres laboratorie. Guiden findes som bilag D på side 30 og kan fungere som huskeseddel ved kalibrering og opstart af AAS-grafitovnen.

LITTERATUR

Danmarks Miljøundersøgelser (2008). *DMU, AU - Arsen*. URL: <http://www.dmu.dk/Jord/Tungmetaller+i+danske+jorde/Kort+over+tungmetaller+i+Danmark/Arsen/>.

Dansk Standard (1982). *Vandundersøgelse. Metal ved atomabsorptionsspektrofotometri i flamme. Almene principper og retningslinier*. 1. udg. DS259.

— (2004). *Vandundersøgelse – Sporelementer – Atomabsorptionsspektrometri i grafitovn*. 1. udg. DS/EN ISO 15586.

Hergenreder, Randy L. (2005). *Determination of Arsenic in Drinking Water by EPA Method 200.9 Using THGA Graphite Furnace Atomic Absorption*. PerkinElmer. URL: http://las.perkinelmer.com/content/applicationnotes/far_usepa2009arsenicindrinkingwater.pdf.

Matsumoto, Kazuko (1993). „Palladium as a Matrix Modifier in Graphite-Furnace Absorption Spectrometry of Group Atomic IIIB - VIB Elements“. I: *Department of Chemistry, Waseda University, Okubo, Tokyo, Japan*. URL: <http://www.journalarchive.jst.go.jp/jnlpdf.php?cdjournal=analsci1985&cdvol=9&noissue=4&startpage=447&lang=en&from=jnlabstract>.

PerkinElmer (2008a). *Can I use my stock Pd standard as a modifier for elements such as As and Se in the graphite furnace?* Online FAQ. URL: <http://las.perkinelmer.com/OneSource/PKIFAQList.aspx?NRMODE=Published&NRNODEGUID=%7b0D08242D-C460-4009-B558-1DE84BE0C500%7d&NRORIGINALURL=%2fOneSource%2fFAQList%2ehtm%3fSubCategory%3dGraphite%2520Furnace%26Technology%3dAtomic%2520Absorption&NRCACHEHINT=Guest&Technology=Atomic%20Absorption&SubCategory=Graphite%20Furnace>.

— (2008b). *Why does my graphite furnace background signal go below the baseline?* Online FAQ. URL: <http://las.perkinelmer.com/OneSource/PKIFAQList.aspx?NRMODE=Published&NRNODEGUID=%7b0D08242D-C460-4009-B558-1DE84BE0C500%7d&NRORIGINALURL=%2fOneSource%2fFAQList%2ehtm%3fSubCategory%3dGraphite%2520Furnace%26Technology%3dAtomic%2520Absorption&NRCACHEHINT=Guest&Technology=Atomic%20Absorption&SubCategory=Graphite%20Furnace>.

Richard D. Beaty og Jack D. Kerber (1993). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atom Absorption Spectrophotometry*. PerkinElmer.

Simonsen, Flemming (2006). *Analyseteknik – Instrumentering og metoder*. 2. udg. Nyt Teknisk Forlag.

Søren M. Kristiansen, Per Nørnberg og Loren Ramsay (2004). „Arsen i dansk drikkevand - et undervurderet sporstof“. I: *GeologiskNyt* 5. URL: http://www.geologisknyt.dk/fileadmin/user_upload/GeologiskNyt/Artikler/Arsen_red.pdf.

TIDSPLAN

Mandag d. 8/12 - 08

- I. Rengøring og klargøring af AAS-grafitovn
- II. Fremstilling af Matrix-modifier
- III. Fremstilling af standarder

Tirsdag d. 9/12 - 08

- I. Kalibrering af autosampler
- II. Softwareindstillinger
- III. Fremstilling af kontrol

Onsdag d. 10/12 - 08

- I. 1. testkørsel. Det undersøges, om der er linearitet mellem standardens fortyndinger samt om kontrollens koncentration kan genfindes.
- II. Fejlretning + optimering

Torsdag d. 11/12 - 08

- I. Optimering

Fredag d. 12/12 - 08

- I. Optimering

UGE 51, 2008

- I. *Metodevalidering*: LOD + LOQ (7 målinger på kontrol omkring detektionsgrænse)
- II. *Metodevalidering*: Reproducerbarhed (7 målinger på kontrol 3 forskellige kontroller \Rightarrow CV%)

UGE 5, 2009

- I. Måling på prøver
- II. Optimering på oplukning

SIKKERHED

**Palladiumnitrat ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$)
i 5% salpetersyre**



Lokalirriterende

Irriterer øjnene og huden. Kommer stoffet i øjnene, skylles straks grundigt med vand og læge kontaktes.

Affaldsgruppe: H

**Magnesiumnitrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)
i 5% salpetersyre**



Ætsende

Giftig ved indånding. Kommer stoffet i øjnene, skylles straks grundigt med vand og læge kontaktes. Brug særligt arbejdstøj. Ved ulykkestilfælde eller ved ildebefindende er omgående lægebehandling nødvendig; vis etiketten, hvis det er muligt.

Affaldsgruppe: H

Salpetersyre (65% HNO_3)



Ætsende

Alvorlig ætsningsfare. Undgå indånding af gas. Kommer stoffet i øjnene, skylles straks grundigt med vand og læge kontaktes. Brug særligt arbejdstøj. Ved ulykkestilfælde eller ved ildebefindende er omgående lægebehandling nødvendig; vis etiketten, hvis det er muligt.

Affaldsgruppe: X

Determination of Arsenic in Drinking Water by EPA Method 200.9 Using THGA Graphite Furnace Atomic Absorption

Authors:

Randy L. Hergenreder

PerkinElmer Life and
Analytical Sciences
710 Bridgeport Avenue
Shelton, CT 06484

Introduction

The U.S. Environmental Protection Agency (EPA) has lowered the maximum contaminate level (MCL) for arsenic (As) in drinking water from the current level of 50 µg/L to 10 µg/L.¹ As of January 2006, water supply systems will be required to meet this level in accordance with 40 CFR Parts 9, 141 and 142. The analytical methodologies capable of meeting this new lower As level are limited to ICP-MS (200.8), graphite furnace atomic absorption (200.9) and two ASTM methods using either furnace or hydride generation. The procedure detailed in the CFR document sets a practical quantifiable level (PQL) of 3 µg/L for graphite-furnace determination with an acceptance limit of ±30%.

In the western and southwestern regions of the United States, As occurs naturally in soils and rock formations. The As in water levels in these areas can be quite high even by the current standard of 50 µg/L. The new lower levels for As will mean that some water-supply systems will need to make changes in how they treat their drinking water. For this study, nine water samples were analyzed using U.S. EPA Method 200.9 and the PerkinElmer® AAnalyst™ 800.

Both the PerkinElmer AAnalyst 800 and AAnalyst 600 are completely automated, multielement AA spectrometers. They each have an eight-lamp turret as well as identical optical systems and detectors. The difference between the two instruments is that the AAnalyst 800 has the ability to perform flame atomic absorption as well as

graphite furnace atomic absorption (GFAA) measurements. Although the data cited in this note were acquired using an AAnalyst 800, the same results would be expected on an AAnalyst 600 furnace-only instrument.

The AAnalyst 600 and 800 feature longitudinal Zeeman-effect background correction and a high-efficiency optical design with a unique, high-quantum efficiency optical system for outstanding signal-to-noise ratios. The patented transversely heated graphite atomizer (THGA) design in the AAnalyst 600 and 800 instruments features an integrated platform and a uniform temperature distribution along its entire length, which eliminates many common interferences found in GFAA.

Experimental

The AAnalyst 800 furnace program is listed in Table 1. A 20 µL sample volume was used with a 5 µL volume of a Pd and Mg(NO₃)₂ mixed matrix modifier.

Instrument parameters are listed in Table 2. The integration time and baseline offset correction (BOC) times were optimized for the As determination. The BOC is measured just before atomization to establish the baseline for peak-area measurement, which improves accuracy and precision. Research has shown that increasing the BOC time and minimizing the integration time for the atomized signal can improve detection limits.² Up to a factor of two improvement in the detection limit of As is possible by optimizing the BOC and read times.³

Reagents

Mg(NO₃)₂: PE Pure part number B0190634

Pd: PE Pure part number B0190635

Calibration standard: GFAAS mixed standard PE Pure part number N9300244

QCS Standard: Quality control standard PE Pure part number N9300281

Procedure

The EPA Method 200.9 Rev 2.2 was followed for this analysis. Prior to sample analysis, an initial demonstration of performance was done to establish the linear range, instrument detection limit (IDL), accuracy of the calibration with a quality control standard (QCS) and the method detection limit (MDL). The IDL was determined by running ten replicates of a blank solution and was found to be 0.3 µg/L.

Table 1. Graphite Furnace Program.

Step	Temp. (°C)	Ramp Time (s)	Hold Time (s)	Internal Gas Flow (mL/min)	Gas Type
1	110	1	20	250	Argon
2	130	20	30	250	Argon
3	1100	10	40	250	Argon
4	2100	0	5	0	Argon
5	2450	1	5	250	Argon

Table 2. Instrument Parameters.

Model	AAAnalyst 800
THGA	Standard tube
Element	As
Lamp	EDL
Current (mA)	380
Wavelength (nm)	193.7
Slit Width (nm)	0.7 L
Read Time (s)	2.0
Delay Time (s)	0.5
BOC Time (s)	5.0
Replicates	2
Sample volume (µL)	20
Matrix Modifier (in 5 µL)	5 µg Pd + 3 µg Mg(NO ₃) ₂

In section 9.2.2 of the method, a procedure for determining the linear dynamic range (LDR) is described. Standards of 1, 5, 10, 50, 75, 100, 150 and 200 µg/L were analyzed to determine the linear range. Using the lower four standards, the 100 µg/L standard was within 0.5% of its true value. The 150 µg/L standard was at -4.7% and the 200 µg/L standard was 9% low. While the 200 µg/L standard was considered linear by the method (within ±10%), it was found that, if it or the 150 µg/L standard were included in the calibration, there would be a large bias effect on the intercept of the calibration curve. Thus, to maintain accuracy at low levels, the 100 µg/L standard should be considered the upper linear range. For this study, the sample concentrations were expected to be low and the calibration consisted of four standards at 1, 5, 10 and 50 µg/L.

The method QCS is a second-source standard used to check the accuracy of the calibration standards. This QCS was prepared at 40 µg/L and the resulting recovery was 99%. A laboratory fortified blank (LFB), also at 40 µg/L, resulted in a recovery of 103% and the instrument performance check (IPC) standard at 20 µg/L was recovered at 103%.

Results

The MDL was determined by running seven separate solutions of a 0.6 µg/L standard as part of an analytical run with full quality control. The seven results are listed in Table 3. The MDL was calculated to be 0.2 µg/L. Figure 1 shows the calibration standards used to create the curve for the MDL determinations.

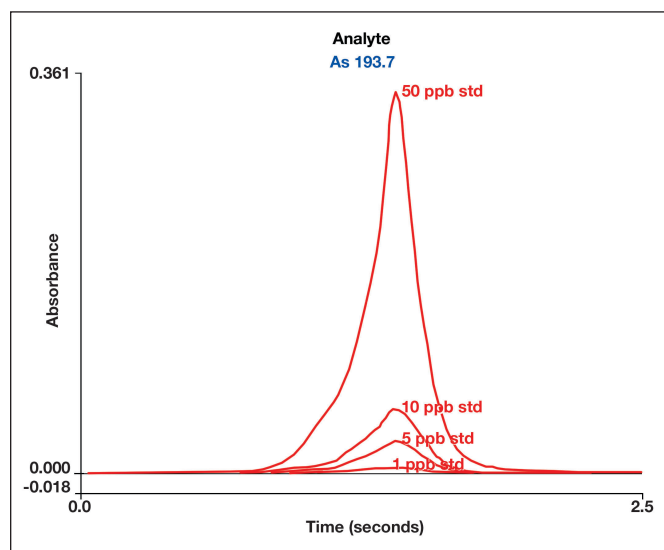


Figure 1. As calibration curve peak plots.

Nine drinking-water samples were acquired from eight cities across the western region of the United States and one from the mid-western region. A PerkinElmer Optima™ 4300 ICP optical emission spectrometer was used to characterize the mineral levels in the water samples. Table 4 lists the values for the major elements in the water samples.

The As analysis for these samples was performed using the AAnalyst 800 GFAA and the results are listed in Table 5. One sample was spiked at 40 µg/L as the laboratory fortified matrix (LFM), and a duplicate of the sample

was also included in the analytical run. All samples, except for one, were well below the new MCL of 10 µg/L. Samples from two cities were at or below the MDL and samples from two other cities were at two times the MDL. The sample chosen for the duplicate was at the MDL as was the duplicate and the 40 µg/L spike for that sample recovered at 110%. To determine accuracy and

precision at the practical quantifiable limit (PQL), a 1 µg/L standard was analyzed with five replicates. This sample read 1.06 µg/L, or within 6% of the true value, with 11% RSD. The U.S. EPA acceptance limit, given in 40 CFR Parts 9, 141 and 142, is 30% at the 3 µg/L PQL.

Conclusion

The PerkinElmer AAnalyst 600 and 800 Zeeman-furnace atomic absorption spectrometers are capable of meeting the new MCL of 10 µg/L for As in drinking water. The MDL was determined to be 0.2 µg/L, which is more than an order of magnitude lower than the PQL required by the method. This detection limit could be lowered even further by using a larger sample volume or through the use of end-capped THGA tubes.

References

- 66 FR Part 6976 – Appendix B, Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring; Final Rule, Environmental Protection Agency, August 2002.
- L'vov, BL et al., Spectrochim Acta, 49B, p 1609 (1994).
- Presentation at 37th Rocky Mountain Conference, Denver, CO, July 1995.

Table 3. MDL Results.

Sample	Result (µg/L)
MDL 1	0.69
MDL 2	0.57
MDL 3	0.53
MDL 4	0.61
MDL 5	0.50
MDL 6	0.62
MDL 7	0.53
Average	0.58
Standard Deviation	0.066
MDL 3.14 x SD	0.2

Table 4. ICP Results (mg/L).

Sample	Ca 315.887	K 766.490	Mg 279.079	Na 589.592	S 180.669	Si 251.611
Tap Water 1	0.962	5.05	1.09	60	8.9	0.651
Tap Water 2	2.33	0.564	1.16	73.1	12.75	5.25
Tap Water 3	58.8	5.04	24.8	124	73.09	4.66
Tap Water 4	28.7	0.56	5.01	4.95	3.249	5.52
Tap Water 5	12.7	3.12	3.64	73	14.56	25.9
Tap Water 6	73	4.3	26.4	85.7	81.01	4.05
Tap Water 7	21.1	1.35	3.47	10.4	12.09	1.78
Tap Water 8	43.8	1.99	2.68	50	22.19	15.9
Tap Water 9	19	2.4	4.71	18	21.43	2.88

Table 5. Water Results.

Sample ID	As results (µg/L)
Tap Water 1	1.2
Tap Water 2	0.4
Tap Water 3	1.5
Tap Water 4	0.4
Tap Water 5	23.4
Tap Water 6	1.8
Tap Water 7	0.2
Tap Water 8	1.2
Tap Water 9	0.2
Tap Water 9 Duplicate	< 0.2

PerkinElmer Life and Analytical Sciences
710 Bridgeport Avenue
Shelton, CT 06484-4794 USA
Phone: (800) 762-4000 or
(+1) 203-925-4602
www.perkinelmer.com



For a complete listing of our global offices, visit www.perkinelmer.com/lasoffices

©2005 PerkinElmer, Inc. All rights reserved. The PerkinElmer logo and design are registered trademarks of PerkinElmer, Inc. AAnalyst and Optima are trademarks and PerkinElmer is a registered trademark of PerkinElmer, Inc. or its subsidiaries, in the United States and other countries. All other trademarks not owned by PerkinElmer, Inc. or its subsidiaries that are depicted herein are the property of their respective owners. PerkinElmer reserves the right to change this document at any time without notice and disclaims liability for editorial, pictorial or typographical errors.

The data presented in this Field Application Report are not guaranteed. Actual performance and results are dependent upon the exact methodology used and laboratory conditions. This data should only be used to demonstrate the applicability of an instrument for a particular analysis and is not intended to serve as a guarantee of performance.

FREM GANGSMÅDE VED BESTEMMELSE AF ARSEN MED AAS-GRAFITOVN

Denne lille guide har til formål at hjælpe andre med at indføre arsen-bestemmelse med AAS-grafitovn til deres laboratorie. Guiden kan bruges som udgangspunkt/huskeseddel, men der vil alligevel blive en lang proces med at optimere metoden.

1. Isæt HCL (eller EDL) til bestemmelse af arsen i grafitovnen.
2. Sørg for at autosampleren er tilkoblet en spildbeholder og at rensesvæsken (milli-q-vand) er frisk.
3. Åben grafitovnen og isæt et nyt eller rengjort grafitrør.
4. Kalibrér placering af grafitovn i forhold til spektrofotometer (se apparatets manual). Sæt dig godt ind i dette trin - du kommer til at gøre det mange gange!
5. Kalibrér autosampleren, så den rammer rigtigt ned i grafitrøret (se manualen til din grafitovn), og så den rammer rigtigt ned i prøvebeholderne. Dette trin kan du også forvente at komme igennem mange gange, da det er nødvendigt at gøre hver gang, grafitovnens placering kalibreres.
6. Bestem dig for et ovnprogram, du gerne vil prøve af. Du kan eventuelt prøve ovnprogrammet i tabel D.1, men det er ikke sikkert, det vil være optimalt for dit apparat og dine prøver.

Read time	2 sek			
Delay time	0,5 sek			
BOC time	5,0 sek			
Trin	Temp. (°C)	Ramp tid (s)	Hold tid (s)	Indre gasflow (mL/min)
Tørring	110	1	20	250
Tørring	130	20	30	250
Foraskning	1100	10	40	
Atomisering	2100	0	5	0
Udglødning	2450	1	5	250

Table D.1: Ovnprogram til bestemmelse af arsen i drikkevand

7. Isæt matrixmodifier ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) og standarder i autosampleren.
8. Testkørsel nr. 1.

Efter hver kørsel bør det tjekkes, om grafitrøret har dannet aske på indersiden. Hvis det har, skal grafitrøret renses eller udskiftes. Hver gang ovnen har været åbnet, bør grafitovnens og autosamplers placering kalibreres inden næste kørsel.