

RIJKSINSTITUUT VOOR  
VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU  
BILTHOVEN

Rapport nr. 703713005

**Toepassing van DIN-ICP-MS en  
scanning-scouting van B en Mo in  
grondwater, drinkwater en regenwater**

T. van der Velde-Koerts

maart 1998

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van DGM, directie Drinkwater, Water, Landbouw in het kader van project nr 703713.

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Postbus 1, 3720 BA Bilthoven,

Tel. 030-2749111, Fax 030-2742971.

**VERZENDLIJST**

1. Ir. P.J. Verkerk, hoofdinspecteur van de Volksgezondheid voor de Milieuhygiëne
2. Drs. G.J.A. Al, DGM Directeur Directie DWL
3. Dr. Ir. B.C.J. Zoeteman plv. DG Milieubeheer
4. Ir. G. Ardon DGM, Directie DWL
5. Ir. W. Cramer DGM, Directie DWL
- 6-32 Hoofden waterleidinglaboratoria
33. Depot Nederlandse publicaties en Nederlandse Bibliografie
34. Directie van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
35. Dr. H.A. van 't Klooster
36. Dr. H.J.P. Eijsackers
37. Ir. J.J.G. Kliest
38. Dr. Ir. J. Notenboom
39. Dr. Ir. W.J.G.M. Peijnenburg
40. Dr. Ir. J.J.B. Bronswijk
41. D. Wever
42. Drs. E. Buijsman
43. Ir. J.F.M. Versteegh
44. W.H. Willemsen
45. Dr. P. van Zoonen
46. Dr. R.W. Stephany
47. Ir. H.J van de Wiel
48. Dr. Ir. R.F.M.J. Cleven
49. Dr. R. Ritsema
50. Dr. J.L.M. de Boer
51. M. de Graaf
52. Dr. Ir. M.A.G.T. van den Hoop
53. Ing. H.W.W. van Leeuwen
54. Ing. P.M. Wolfs
- 55-56 Auteur
- 57 SBD/Voorlichting & Public Relations
- 58 Bureau Projecten- en Rapportenregistratie
- 59 Bibliotheek RIVM
- 60-80 Reserve exemplaren ten behoeve van Bureau Rapportenbeheer
- 81-86 Reserve exemplaren LAC

**INHOUDSOPGAVE**

	<u>Blz.</u>
Verzendlijst	2
Abstract	4
Samenvatting	5
1. Inleiding	6
2. Materiaal en methoden	9
2.1 Materiaal	9
2.2 Apparatuur	10
2.3 Vergelijking DIN met cross-flow-verstuiver	12
2.4 Analyse met DIN-ICP-MS	12
3. Resultaten en discussie	13
3.1 Optimalisatie van de DIN-ICP-MS-koppeling	13
3.2 Vergelijking DIN met cross-flow-verstuiver	14
3.3 Optimalisatie van de bepaling van B en Mo in water	18
3.4 Validatie van de bepaling van B en Mo in water	20
3.5 Scanning-scouting van B en Mo in water	23
4. Conclusies	27
Literatuur	28
Bijlage A: Terugvinding van een geaddeerde standaard voor DIN en cross-flow-verstuiver	30
Bijlage B: Lineariteitstest voor B en Mo	31
Bijlage C: Terugvinding van een geaddeerde standaard in diverse watermonsters	32
Bijlage D: Selectiviteit voor de bepaling van B en Mo	33
Bijlage E: Overzicht micro- en macrocomponenten in drink- en grondwater	34

**ABSTRACT**

Direct injection nebulization (DIN) in combination with ICP-MS was suitable for memory-prone elements such as boron (B) and mercury (Hg). Compared to cross flow nebulization the detection limit for DIN was 30-40 times lower, the sample throughput was 6 times higher and the trueness for Hg was better. DIN-ICP-MS was used to determine boron and molybdenum concentrations in water samples of the Netherlands. The proposed method was validated for detection limits, linearity, repeatability, reproducibility, recovery, selectivity and drift. In groundwater samples salt buildup on the nebulizer tip and humic acid adsorption caused severe signal instability even if the samples were diluted to less than 200 mg/l Ca and 100 mg/l Na. The detection limits were 3 µg/l B and 0,5 µg/l Mo. Rain water contained up to 14 µg/l B and less than 0,5 µg/l Mo. Drinking water contained up tot 367 µg/l B and up to 2,8 µg/l Mo. Groundwater contained up to 7598 µg/l B and up to 17 µg/l Mo.

## SAMENVATTING

Doel van dit onderzoek was het ontwikkelen van een bepalingmethode voor boor (B) en molybdeen (Mo) met ICP-MS om een indruk te krijgen van de concentraties in grond-, drink- en regenwater van Nederland.

Omdat B adsorbeert aan de wand van de meeste verstuiverkamers (memory-effect) werd een directe injectie verstuiver (DIN) onderzocht, waarbij het monster via een dun capillair meteen in het plasma werd geïnjecteerd. Bij de DIN was de aantoonbaarheidsgrens voor memory-gevoelige elementen zoals B en Hg een factor 30-40 lager, de analysesnelheid een factor 6 hoger en de juistheid verbeterd ten opzichte van een normale cross-flow-verstuiver.

De signalen van met name grondwatermonsters waren zeer instabiel. Instabiliteit werd veroorzaakt door de vorming van zoutkorsten aan het uiteinde van het capillair van de DIN en door adsorptie van humuszuren aan de capillairwand. De vorming van zoutkorsten werd gereduceerd door monsters vooraf te verdunnen tot minder dan 200 mg/l Ca en 100 mg/l Na. Instabiliteit werd gecorrigeerd met een interne standaard (20 µg/l Rh, 1 mg/l Be).

De aantoonbaarheidsgrens voor DIN-ICP-MS was 3 µg/l B en 0,5 µg/l Mo in aanwezigheid van de belangrijkste macro-componenten van grondwater. De kalibratielijn was lineair tot tenminste 1000 µg/l B en 20 µg/l Mo. Matrixeffecten waren kleiner dan 12%. De herhaalbaarheidsstandaarddeviatie was kleiner dan 15% voor B en kleiner dan 4% voor Mo. De reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie was kleiner dan 15% voor B en kleiner dan 13% voor Mo. De terugvinding van een geaddeerde standaard lag tussen 93-131% voor B en 85-118% voor Mo.

De regenwatermonsters bevatten <3-14 µg/l B en <0,5 µg/l Mo. De ruwe en reine drinkwatermonsters bevatten <3-367 µg/l B en <0,5-2,8 µg/l Mo. De diepe en ondiepe grondwatermonsters bevatten <3-7598 µg/l B en <0,5-17 µg/l Mo.

## 1 INLEIDING

In het kader van scanning-scouting 1997 werden door het Laboratorium voor Luchtonderzoek (LLO), het Laboratorium voor Bodem- en Grondwateronderzoek (LBG) en het Laboratorium voor Water- en Drinkwateronderzoek (LWD) analyses van boor (B) en molybdeen (Mo) gevraagd in regenwater, diep en ondiep grondwater en ruw en rein drinkwater.

Boor komt wijdverspreid in de aardkorst voor (0,001 % w/w) in de vorm van alkali- of aardalkaliboraten of als boorzuur [1]. Boor en boorverbindingen worden toegepast in was- en schoonmaakmiddelen (bleekmiddel), emaille en keramiek, glas en glasfiber, kunstmest, herbiciden, brandvertragers (in plastic en cellulose) en in kernreactors (als neutronenvangers). In oceanen zorgen koolzuur (2350  $\mu\text{M}$  C) en boorzuur (410  $\mu\text{M}$  B) voor de bufferende werking, zodat de pH ca 8,2 blijft [2]. Boor is een essentieel sporenelement voor planten [3]. Boor speelt waarschijnlijk een rol bij osteoporose-preventie [3].

Molybdeen komt op een aantal plaatsen in de wereld voor in molybdeen-bevattende ertsen. Molybdeen wordt voornamelijk toegepast als legering in staal en ijzer. Molybdeen-verbindingen worden toegepast als katalysatoren (petrochemische industrie), pigmenten (verf), vlamvertragers (in PVC) en smeermiddelen [1].

Molybdeen is een essentieel sporenelement voor plant en dier. Molybdeen speelt een rol bij de katalytische activiteit van enzymen die betrokken zijn bij de stikstoffixatie en stikstofassimilatie. Natriummolybdaat wordt soms toegepast om plantengroei te bevorderen in molybdeen-deficiënte gronden. Overmaat molybdeen veroorzaakt echter botdeformatie, cariesgevoeligheid en verstoringen van het vet- en eiwitmetabolisme [4].

Doel van dit onderzoek is het ontwikkelen van een bepalingsmethode voor B en Mo met ICP-MS (inductief gekoppeld plasma met massaspectrometrische detectie) om een indruk te krijgen van de B en Mo concentraties in grond-, drink- en regenwater in Nederland.

In tabel 1 zijn de te verwachten concentraties B en Mo uitgezet voor drinkwater, regenwater, oppervlaktewater, grondwater en zeewater in Nederland. Volgens het Waterleidingbesluit 1984 [6] geldt een maximaal toelaatbare concentratie (MTC) van 1000  $\mu\text{g/l}$  B in drinkwater in Nederland; voor Mo is geen MTC aangegeven.

Op basis van de gegevens van tabel 1 zijn aantoonbaarheidsgrenzen van ca. 10  $\mu\text{g/l}$  B en 0,5  $\mu\text{g/l}$  Mo noodzakelijk om in een groot aantal watermonsters B en Mo aan te kunnen tonen.

De bepaling van lage concentraties boor met ICP-MS wordt bemoeilijkt doordat laboratoriumglaswerk uit borosilicaat bestaat [3, 9], doordat milli-Q-water meestal 1-2  $\mu\text{g/l}$  B bevat [9, 10] en doordat B adsorbeert aan de wand van de meeste verstuiverkamers (memory-effect). Memory-effecten kunnen gereduceerd worden door gebruik te maken van een directe injectie verstuiver (DIN). Bij deze techniek wordt het monster via een capillair direct in het plasma verstoven. [11]. Omdat bij deze techniek geen verstuiverkamer wordt gebruikt, zijn de

Tabel 1

*Boor en molybdeenconcentraties in water in Nederland*

Watertype	B (µg/l)	Mo (µg/l)	Opmerking
drinkwater	<1000	-	MTC [6]
regenwater	< 5	< 0,1	langs de Hollandse kust [5]
oppervlaktewater	-	1,4 (gemidd.); 6,8 (90% percentiel)	achtergrondgehalte [7]
	122 (gemidd)	2 (gemidd)	Rijnwater [5]
	-	3-300	NC-MPC [8]
grondwater	-	0,69 (90% percentiel)	achtergrondgehalte [7]
		3-300	NC-MPC [8]
	8-4000	<0,1-6,2	pH ≥ 6,2 [5]
	20-250	<0,1-1,6	pH < 6,2 [5]
zeewater	4600 (gemidd)	10 (gemidd)	[5]

MTC = maximaal toelaatbare concentratie

MPC = maximum permissible concentration

NC = negligible concentration

uitspoeltijden voor memory-gevoelige elementen zoals Au, B, Bi, Hg en I zeer laag [3, 11-13].

Voor DIN-ICP-MS worden aantoonbaarheidsgrenzen van 0,1 µg/l B gemeld [9].

Bepaling van lage concentraties Mo met ICP-MS wordt bemoeilijkt door spectrale storingen afkomstig van moleculaire ionen van broom, ijzer, kalium, mangaan, strontium en zirkoon.

Voor ICP-MS worden aantoonbaarheidsgrenzen van 0,04-0,1 µg/l Mo gemeld [9,10,14].

Omdat de directe injectie verstuiver (DIN) binnen het Laboratorium voor Anorganisch-analytische Chemie (LAC) niet eerder gebruikt werd, werd een deel van het onderzoek besteed aan de optimalisatie van DIN-ICP-MS-techniek en de toepasbaarheid voor bepalingen van memory-gevoelige elementen (B, Hg) in diverse monsters.

Het onderzoek bestond daarom uit drie onderdelen:

- De optimalisatie en de toepasbaarheid van de DIN-ICP-MS-techniek.  
De toepasbaarheid werd vastgesteld voor memory-gevoelige elementen zoals B en Hg in diverse materialen zoals water, vaccins, destrukaten en urine.
- De optimalisatie en de validatie van de bepaling van B en Mo met DIN-ICP-MS.  
Bij de optimalisatie werden de isotopen, de interne standaarden en de concentraties voor standaarden en interne standaarden vastgesteld.  
Bij de validatie werd de prestatiekenmerken van de bepaling vastgesteld. Voor de analyse van watermonsters is een aantoonbaarheidsgrens van 10 µg/l B en 0,5 µg/l Mo gewenst. Vanwege het inventariserende karakter van de bepaling is een nauwkeurigheid van ± 25% (2s) voor B en Mo voldoende.

- Scanning-scouting van B en Mo in water.

Scanning-scouting werd uitgevoerd in regenwater, drinkwater en grondwater

Het onderzoek werd uitgevoerd ten behoeve van scanning-scouting 1997 in het kader van projectnummers 703713, 714801 en 714851 in de periode februari - december 1997 en gearhiveerd onder code 97/LAC/703713/borium-molybdeen.



## 2. MATERIAAL EN METHODEN

### 2.1 Materiaal

- Water; milli-Q-kwaliteit;
- Salpeterzuur; 65% (w/w); Merck, suprapur;
- Perchloorzuur; 70% (w/w); Merck, suprapur;
- Zoutzuur; 36,5-38,0% (w/w); Baker, Instra-Analyzed;
- NaBr; Baker, pro analyse
- D(+)-Galactose, Fluka, microbiologische zuiverheid
- Thiomersal ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{HgS.C}_6\text{H}_4\text{.COONa}$ ), BDH, GPR kwaliteit
- Commercieel verkrijgbare standaardoplossingen
 

Perkin-Elmer, PE pure (1,000 g/l):	Al, B, P, Sr
Baker, Instra-Analyzed (1,000 g/l):	Hg, Mo
VHG labs, MBH (10,000 g/l):	Ca, Fe, Mg, Mn, Na, S
Merck, Titrisolampul (1,000 g):	K
Spex, (1,000 g/l):	Si
- Oplossingen, zie tabel 2
- Regenwatermonsters, LIMSnr 52489-52502; 54433-54446;
- Ruwe en reine drinkwatermonsters, LIMSnr 54401-63768, analysisID BMDW97R;
- Diepe grondwatermonsters, LIMSnr 54322 - 63765, analysisID BGW97R;
- Ondiepe grondwatermonsters, LIMSnr 54399 - 60800, analysisID BLMB97R.
- Teflon-filter (Millex LCR; 0,50  $\mu\text{m}$ ; Millipore)

Tabel 2

*Oplossingen gebruikt bij de validatie van de analyse van B en Mo*

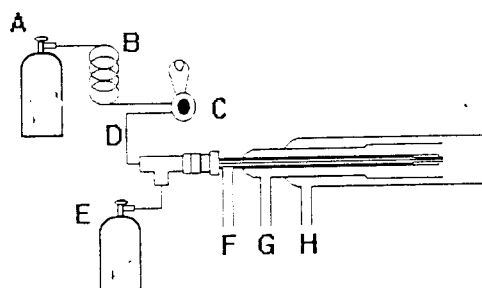
Oplossing	Concentratie
L1	200 mg/l Na in 0,7% $\text{HNO}_3$
L2	100 $\mu\text{g/l}$ B; 2 $\mu\text{g/l}$ Mo; 200 mg/l Na in 0,7% $\text{HNO}_3$
L3	500 $\mu\text{g/l}$ B; 10 $\mu\text{g/l}$ Mo; 200 mg/l Na in 0,7% $\text{HNO}_3$
L4	1000 $\mu\text{g/l}$ B; 20 $\mu\text{g/l}$ Mo; 200 mg/l Na in 0,7% $\text{HNO}_3$

## 2.2 Apparatuur

ICP-MS: Elan 6000 (Perkin-Elmer)

Monsterintroductie A: Rytan verstuiwerkamer met cross-flow verstuiwer

Monsterintroductie B: DIN (Microneb 2000; Cetac) met een 75  $\mu\text{m}$  (geel) capillair, een 250  $\mu\text{l}$  flow-injectie-lus en een gasdisplacement pomp (gdp). De DIN-opstelling is schematisch weergegeven in figuur 1.



Figuur 1

DIN-opstelling

A = argon voor vloeistofdruk (gdp = 140-170 psi)

B = reservoir voor de carrieroplossing (10  $\mu\text{g/l}$  In in 0,7%  $\text{HNO}_3$ )

C = flow-injectie systeem met injectielus (250  $\mu\text{l}$ )

D = capillair van de DIN (ID = 75  $\mu\text{m}$ )

E = argon voor verstuivergás (neb = 50-70 psi)

F = verstuiverhulpgas (0,2 l/min)

G = hulpgas

H = plasmagás

De analyse werd uitgevoerd met de instellingen van tabel 3. Interne standaard werd met een peristaltische pomp on-line gemengd met het monster via een T-stuk met twee oranje-gele pompslangen (ID = 0,5 mm). Directe injectie verstuiwing wordt gecombineerd met een flow-injectie-systeem om te voorkomen dat het capillair dichtslibt met zouten uit het monster. In het geval van de DIN vond de menging tussen monster en interne standaard plaats vóór de injectielus. De bediening van het flow-injectiesysteem (= valve timing) werd gesynchroniseerd met de DIN-instellingen van tabel 3:

initial delay = 10 s (tijd waarin probe van spoelvat naar verste monsterbuis gaat);

load time = 46 s (tijd om monsteraanvoerslang + injectielus ruim te vullen);

inject time = 40 s (tijd om capillair te vullen + ruime meettijd);

De "load time" is afhankelijk van de pompsnelheid van de peristaltische pomp (45) en de lengte en de diameter van de verschillende monsteraanvoerslangen. De monsteropname verloopt via een monsterprobe en een PTFE-slang (Perkin-Elmer, lengte 100cm; ID=0,6 mm), een PVC-pompslang (Gilson, oranje-geel, ID=0,5 mm), een Tefzel-slang (Cetac, lengte 24 cm, ID=0,5 mm) en tenslotte de injectielus (Cetac, 250  $\mu\text{l}$ ).

Tabel 3; Instellingen voor ICP-MS voor de vergelijking tussen cross-flow-verstuiver en DIN

Instellingen	Cross-flow-verstuiver	DIN
Vermogen	1100 W	1275 W
Verstuiver(hulp)gasdebiet	0,8 l/min	0,2 l/min
Verstuivergaskdruk (=neb)	n.v.t.	50 -70 psi
Vloeistofdruk (=gdp)	n.v.t.	140 - 170 psi
Isotopen*	<sup>9</sup> Be, <sup>10</sup> B, <sup>11</sup> B, <sup>200</sup> Hg, <sup>202</sup> Hg, <sup>209</sup> Bi, <sup>115</sup> In	<sup>9</sup> Be, <sup>10</sup> B, <sup>11</sup> B, <sup>200</sup> Hg, <sup>202</sup> Hg, <sup>209</sup> Bi, <sup>115</sup> In
Scan mode	peak hopping	peak hopping
Dwelltime/amu	50 ms	50 ms
MCA channels	1	1
Sweeps/reading	20	20
Readings/replicate	1	1
Replicates	3	3
Aantal injecties	n.v.t.	1
Sample flush (= monsteropnametijd)	180 s (pompstand -20)	46 s (pompstand -45)
Read delay (= wachttijd)	0 s	10 s (pompstand 0)
Wash (= spoeltijd)	600 s (pompstand -20)	60 s (pompstand -20)
meetijd (exclusief spoelen)	22 s	22 s
meetijd (inclusief spoelen)	802 s	138 s

\* bij de analyse van B en Mo in water werden de isotopen gewijzigd in: <sup>9</sup>Be, <sup>10</sup>B, <sup>11</sup>B, <sup>98</sup>Mo, <sup>100</sup>Mo, <sup>103</sup>Rh, <sup>115</sup>In

Nadat de inject time is afgelopen, gaat de monsterprobe terug naar het spoelvat om de rinse (tabel 3) uit te voeren. Op het moment dat de monsterprobe het spoelvat verlaat om de sample flush (tabel 3) uit te voeren, gaat er een signaal naar het Microneb 2000 systeem om de gehele cyclus opnieuw te starten.

De spoeltijden van enerzijds het capillair en anderzijds de monsterprobe + aanvoerslangen + injectielus moet goed op elkaar afgestemd worden. Het capillair wordt tijdens de metingen 116 s gespoeld met carrieroplossing (10 µg/l In in 0,7% HNO<sub>3</sub>) uit de gdp pomp zolang de injectiekraan in de "load" stand staat, namelijk tijdens de spoeltijd (60 s), tijdens de "initial delay" (10 s) en tijdens de "load" tijd (46 s). In deze tijd worden de monsterprobe + aanvoerslangen + injectielus eerst 60 s gespoeld met spoeloplossing (=wash) met de peristaltische pomp bij pompstand 20 (waarbij de aanvoerslangen aanvankelijk nog gevuld zijn met monster), daarna wordt 46 s gespoeld met het volgende monster (= sample flush) bij pompstand 45 (de pomp staat 10 s stil tijdens de read delay).

### 2.3 Vergelijking DIN met cross-flow-verstuiver

Bij de vergelijking tussen DIN en cross-flow-verstuiver werd de kalibratie uitgevoerd met een blanco en een standaard (2 mg/l B, 20 µg/l Hg). De interne standaardoplossing (500 µg/l Be, 20 µg/l Bi, 20 µg/l In) werd on-line toegevoegd. Bij de cross-flow-experimenten werd 0,7% (v/v) HNO<sub>3</sub> gebruikt als oplosmiddel, bij de DIN-experimenten werd 5% (v/v) HCl gebruikt als oplosmiddel. Monsters werden aangezuurd tot 0,7% (v/v) HNO<sub>3</sub> bij de cross-flow-experimenten en tot 5% (v/v) HCl bij de DIN-experimenten. Addities werden uitgevoerd door aan 5 ml monster 20 µl additiestandaard (200 mg/l B, 2 mg/l Hg) toe te voegen.

### 2.4 Analyse met DIN-ICP-MS

Bij de DIN werd voor iedere analyse het signaal van een 10 µg/l In oplossing gemaximaliseerd (130000-740000 counts/s) door uitlijning van de toorts (X/Y richting) en uitlijning van het capillair (Z-richting) en door optimalisatie van de verstuivergas- en vloeistofdruk in het capillair (neb en gdp pressure op de Microneb 2000). Door indium (10 µg/l) toe te voegen aan de carriervloeistof (dit is de vloeistof die continu door het capillair gaat) kan een continue signaal-monitoring worden uitgevoerd, zonder dat daarvoor monster geïnjecteerd hoeft te worden via de injectielus. Daarna werd een autolenskalibratie uitgevoerd met een 10 µg/l Mg, Co, In oplossing in 0,7% (v/v) HNO<sub>3</sub>. De helling van de autolenskalibratie lag tussen 0.010-0.028; het intercept lag tussen 3.6-6.6.

Omdat het capillair verstopt kan raken als de monsters hoge zoutconcentraties bevatten, werden de monsters voorafgaand aan de analyse gescand met ICP-AES [15]. Monsters met concentraties boven 200 mg/l Ca (5,0 mM), boven 100 mg/l Na (4,3 mM) of boven 10 mM Ca+K+Mg+Na werden in verdunning gemeten.

Bij de analyse van B en Mo in water werden de isotopen van tabel 3 gewijzigd in: <sup>9</sup>Be, <sup>10</sup>B, <sup>11</sup>B, <sup>98</sup>Mo, <sup>100</sup>Mo, <sup>103</sup>Rh, <sup>115</sup>In; de meet- en spoeltijden waren dezelfde. De kalibratie werd uitgevoerd met een blanco (S1=50 mg/l Na in 0,7% HNO<sub>3</sub>) en een standaard (S2 = 50 mg/l Na, 1 mg/l B, 20 µg/l Mo in 0,7% HNO<sub>3</sub>). Na iedere 20 oplossingen werd een herkalibratie uitgevoerd. Monsters en standaarden werden voor de injectielus on-line 1:1 verdund met interne standaard (20 µg/l Rh, 20 µg/l In, 1 mg/l Be in 0,7% HNO<sub>3</sub>) en daarna middels flow-injectie met een monsterlus van 250 µl geïnjecteerd in het capillair.

Als kwaliteitscontrole werd een controlemonster meegenomen bij iedere meetreeks. Het controlemonster werd gemaakt door grondwatermonsters met LIMSnr 50496 t/m 50508 te mengen (ca. 1 l), de concentratie te meten (70 µg/l B, 0,5 µg/l Mo) en daarna te spiken met 200 µl 1000 mg/l B en 10 µl 1000 mg/l Mo. Verder werd binnen iedere kalibratiereeks een terugvinding vastgesteld voor een geaddeerde standaard aan een willekeurig monster. De additie werd uitgevoerd door 5 ml monster te mengen met 200 µl blanco (0,7% HNO<sub>3</sub>) of 200 µl additiestandaard (10 mg/l B, 200 µg/l Mo in 0,7% HNO<sub>3</sub>).

### 3. RESULTATEN EN DISCUSSIE

#### 3.1 Optimalisatie van de DIN-ICP-MS-koppeling

Op het continue indiumsignaal van ca.  $4 \cdot 10^5$  counts/s werden sterke spikes naar boven ( $1 \cdot 10^6$  counts/s) en naar beneden ( $5 \cdot 10^4$  counts/s) aangetroffen en het indiumsignaal nam na verloop van tijd af naar  $1 \cdot 10^5$  counts/s. Deze stabiliteitsproblemen werden veroorzaakt doordat de bevestiging van de DIN in het toortsopzetstuk van de Elan 6000 niet optimaal was. Door een klemring te (laten) maken met een kleinere diameter en door het zwaarste gedeelte van de DIN (de stappenmotor) aan de onderkant te plaatsen, bleef het signaal stabiel.

Bij de injectie van de monsters werd het plasma af en toe “uitgeblazen” door luchtbellens die zich in de injectielus bevonden. De luchtbellens ontstonden deels in de monsteraanvoerslangen en deels in de injectielus zelf. De luchtbellens in de injectielus zelf ontstonden doordat zowel voor als achter de injectielus een pompslang (met peristaltische pomp) was geplaatst. Door de pompslang achter de injectielus te verwijderen en door de monsteraanvoerslangen en de monsterprobe te vervangen door nieuwe, werden geen luchtbellens meer aangetroffen.

Soms kwam het voor dat het  $10 \mu\text{g/l}$  indiumsignaal bij injectie (uit de injectielus) lager was dan het continue indiumsignaal (van de carrieroplossing). Dit bleek veroorzaakt te worden door een verstopping in de injectiepoort. Door de onderdelen van de injectiepoort regelmatig schoon te maken (demi-water en ultrasoon trilbad), door na afloop van een analyse te spoelen met 1%  $\text{HNO}_3$  en demi-water en door alle openingen van de injectiepoort afgesloten weg te zetten kunnen dergelijke verstoppingen voorkomen worden.

Bij de optimalisatie van het indium-signaal kwam het regelmatig voor dat de schroeven voor de X/Y uitlijning van de toorts op een uiterste stand stonden, terwijl het indiumsignaal nog niet maximaal was. Het toortsopzetstuk van de Elan 6000 bleek scheef in het apparaat te zijn geplaatst. Omdat de levering van een nieuw opzetstuk te lang zou duren, werd het oude opzetstuk enigszins gemodificeerd. Ondanks deze aanpassing moest een van de twee schroeven voor de X/Y uitlijning nog steeds op een uiterste stand gezet worden.

Bij hoge zoutconcentraties kunnen zoutkorsten aan het uiteinde van het capillair ontstaan, waardoor het aërosol wordt afgebogen en het signaal gereduceerd wordt of zelfs geheel verdwijnt [16]. Om problemen met zoutkorsten zoveel mogelijk te vermijden werd een grens gesteld aan de zoutconcentratie van de monsters en werd een lange spoeltijd (ca. 120 s) ingesteld, zodat eventuele zoutkorsten de gelegenheid krijgen om weer op te lossen. Monsters werden vooraf gescand op Na, K, Ca en Mg met radiaal-ICP-AES en de monsters werden zodanig verdund dat de maximum waarde niet hoger was dan  $100 \text{ mg/l Na}$  ( $4,3 \text{ mM}$ ),  $200 \text{ mg/l Ca}$  ( $5,0 \text{ mM}$ ) of  $10 \text{ mM Na} + \text{Mg} + \text{K} + \text{Ca}$ .

Bij de analyse van vooral de grondwatermonsters werd duidelijk dat ondanks bovenstaande aanpassingen de stabiliteit van de signalen zeer variabel was. Soms was het mogelijk om in een

dag 160 monsters te meten en soms was het indiumsignaal al na 5 monsters gezakt naar minder dan 10000 counts/s. Mogelijk kan door gebruik van een kleinere injectielus (20 µl), kortere meettijden (2-10 s) en langere spoeltijden (ca. 180 s) de zoutbelasting verder verminderd worden [11, 13, 17]. Mogelijk kan verhoging van het verstuiverhulpgas (ca. 0,5 l/min) en wijziging van de capillairpositie (0,5 mm buiten de capillairhouder) de vorming van zoutkorsten voorkomen [11, 16].

In biologische vloeistoffen zoals serum en urine speelt adsorptie van eiwitten aan de capillairwand een rol bij de instabiliteit van de signalen [13, 17]. Mogelijk speelt bij grondwater adsorptie van humuszuren een rol, waardoor de verstuiwingsefficiëntie van de DIN vermindert. Een inleidend experiment waarbij een verstopt capillair werd gespoeld met aceton en daarna werd gesilaniseerd gaf aan dat het mogelijk was om daarna een gehele dag te kunnen meten (indiumsignaal boven 50000 counts/s). Bij toekomstig gebruik van de DIN moet daarom meer aandacht besteed worden aan de voorbehandeling en het tussentijds spoelen van het capillair. Mogelijk kan ook additie van een detergens (bijv. 0,01% Triton-X-100) de adsorptie van humuszuren tegengaan.

### **3.2 Vergelijking DIN met cross-flow-verstuiver**

Normaal gesproken worden monsters in het plasma geïntroduceerd met een cross-flow-verstuiver en een Ryton verstuiverkamer. Bij een dergelijk verstuiversysteem treden sterke memory-effecten op in de verstuiverkamer voor elementen zoals B, Hg en I. Bij een DIN wordt het monster meteen geïnjecteerd in het plasma, waardoor memory-effecten sterk verminderd worden. De toepasbaarheid van de DIN werd onderzocht door voor de elementen B en Hg een vergelijking uit te voeren met de cross-flow-verstuiver (met Ryton verstuiverkamer) aan de hand van analysesnelheid, aantoonbaarheidsgrens en juistheid.

#### **3.2.1 Analysesnelheid voor cross-flow en DIN**

De analysesnelheid wordt bepaald door de meettijd, de monsteropnametijd en de uitspoeltijd. De spoeltijden voor de cross-flow-verstuiver werden vastgesteld door 5 min een blanco, 10 min een standaard en daarna 20 min een blanco te verstuiven, waarbij iedere 30 sec een meting werd verricht. De spoeltijden voor de DIN werden vastgesteld door een 100 µl injectielus te vullen met standaardoplossing, te injecteren en na omschakeling van de kraan in de "load" stand het B-signaal continu te meten.

Fig 2a en 2b geven het verloop weer voor de cross-flow-verstuiver, fig 3a en 3b geven het verloop weer van de DIN.

Bij de cross-flow-verstuiver zit het B signaal van de standaard vrijwel direct op de maximale waarde (monsteropnametijd 100 s), voor Hg duurt dit veel langer (monsteropnametijd 180 s). Bij de cross-flow-verstuiver werd het oorspronkelijke blanco-sigitaal pas na 3 uur spoelen bereikt; na 10 min is het signaal al redelijk afgenomen. Indien een opnametijd van 180 s, een

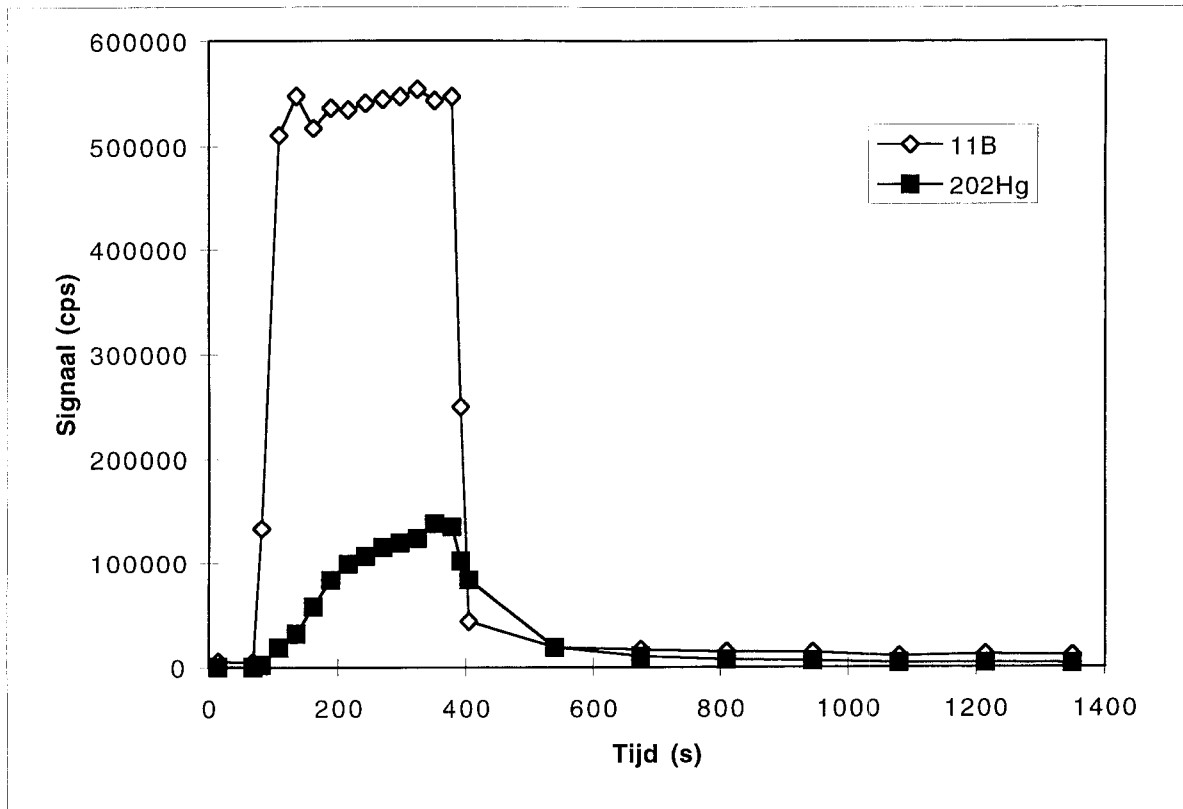


Fig. 2a Spoeltijd (2 mg/l B, 20 µg/l Hg in 0,7% HNO3) voor de cross-flow verstuiver

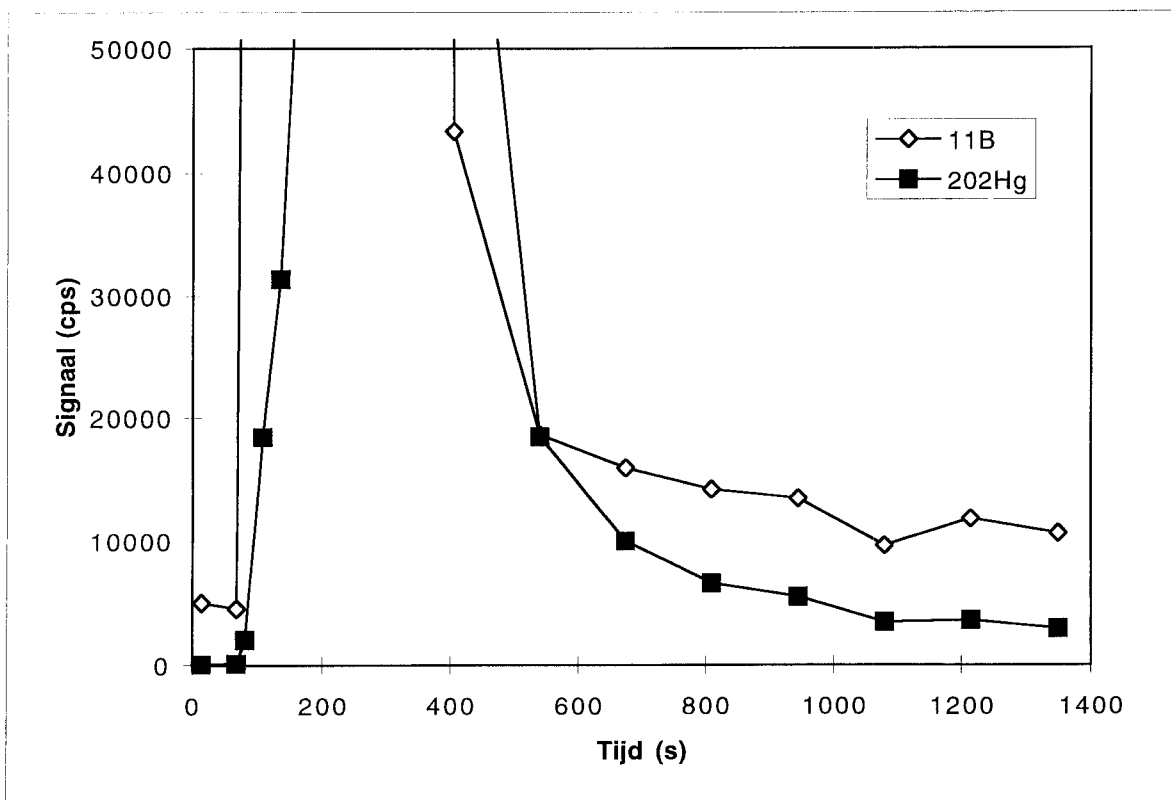


Fig. 2b Idem figuur 2a, echter verder uitvergroet

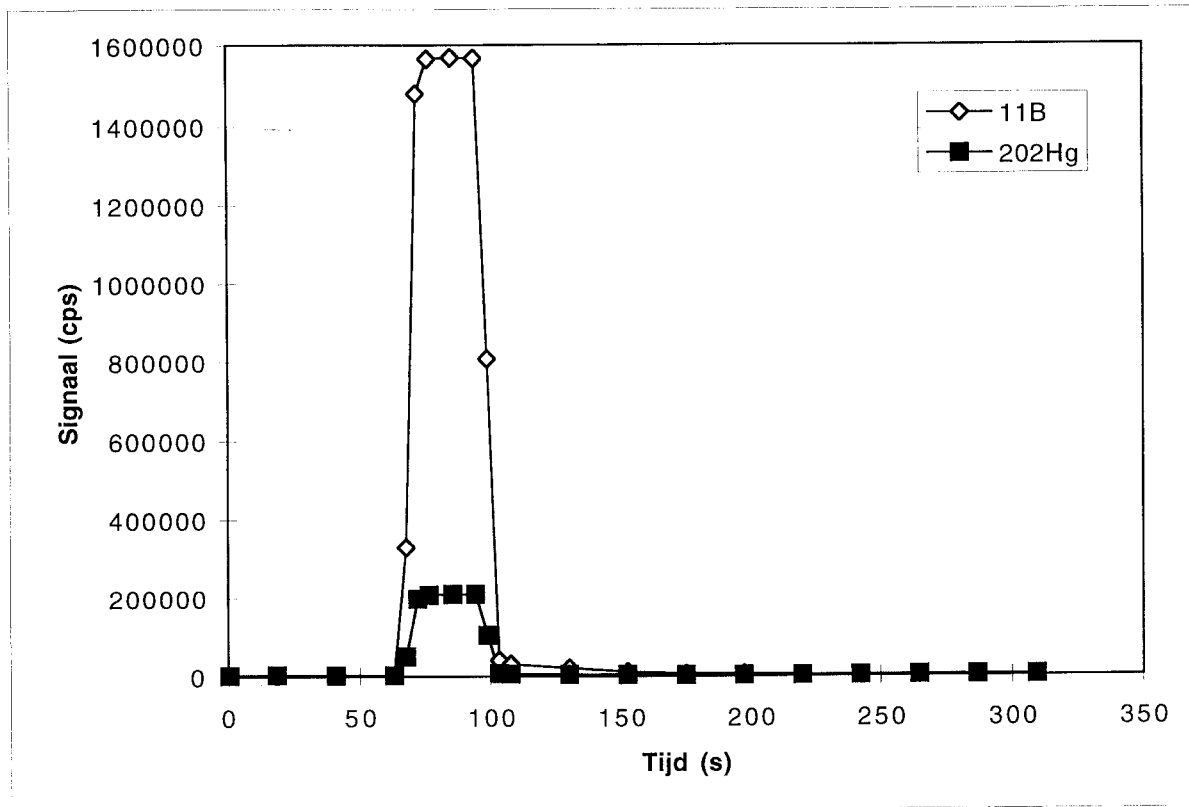


Fig. 3a Spoeltijd (2 mg/l B; 20 µg/l Hg in 5% HCl) voor de DIN

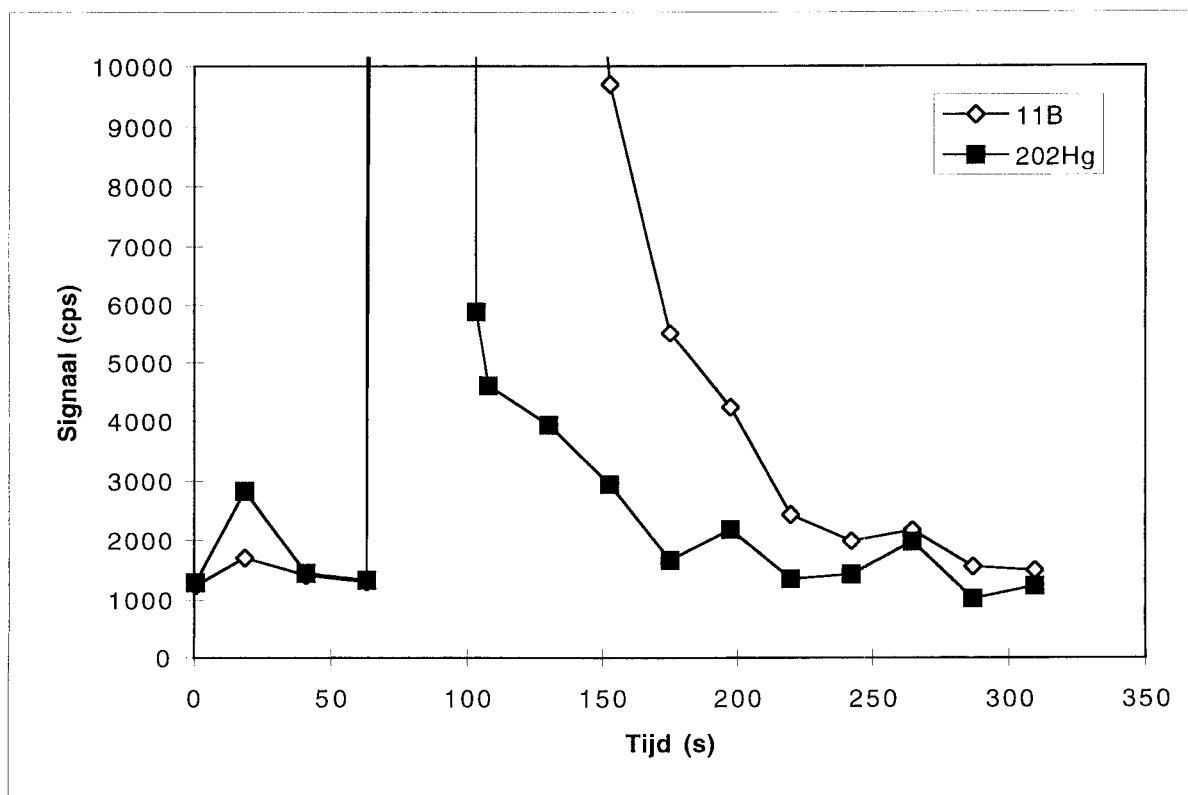


Fig. 3b Idem figuur 3a, echter verder uitvergroot



meettijd van 22s en een spoeltijd van 600 s wordt aangehouden, bedraagt de analysesnelheid voor memory-gevoelige elementen ca. 4 oplossingen per uur.

Bij de DIN duurt het vullen van de injectielus ca. 46 s, na omschakelen van de injectie-kraan naar de “inject” stand hebben memory-gevoelige elementen na 5 s het maximum mogelijke signaal bereikt. Voor memory-gevoelige elementen is een spoeltijd van 160 s nodig om een 2000 µg/l B signaal (na omschakelen van de injectiekraan naar de “load” stand) geheel te laten terugkeren tot het niveau van een blanco. Indien een opnametijd van 46 s, een wachttijd van 10 s, een meettijd van 22 s en een spoeltijd van 60 s wordt aangehouden, bedraagt de analysesnelheid voor memory-gevoelige elementen voor de DIN ca. 26 oplossingen per uur.

Voor memory-gevoelige elementen zoals B en Hg is de analysesnelheid van een DIN derhalve aanzienlijk hoger dan die van een cross-flow-verstuiver.

### 3.2.2 Apparatuur-aantoonbaarheidsgrens voor cross-flow en DIN

De apparatuur-aantoonbaarheidsgrens wordt bepaald met blanco's in tegenstelling tot de methode-aantoonbaarheidsgrens die wordt bepaald met monsters (zie §3.4.1). De apparatuur-aantoonbaarheidsgrens wordt gebruikt om apparatuur met elkaar te kunnen vergelijken.

De apparatuur-aantoonbaarheidsgrens voor B en Hg werd bepaald door een blanco, een standaard en daarna 7-12 blanco's te verstuiwen met de spoeltijden van tabel 3. De apparatuur-aantoonbaarheidsgrens werd berekend uit  $3\sqrt{2}$ \*s van de blanco-concentraties.

Uit tabel 4 blijkt dat de apparatuur-aantoonbaarheidsgrens voor elementen met memory (B, Hg) aanzienlijk verbeterd is bij gebruik van de DIN.

*Tabel 4*

#### *Apparatuur-aantoonbaarheidsgrenzen voor blanco's*

Isotoop	Cross-flow (n=12)	DIN (n=7)
<sup>11</sup> B	40 µg/l	1 µg/l
<sup>202</sup> Hg	2 µg/l	0.07 µg/l

### 3.2.3 Juistheid voor cross-flow en DIN

De juistheid voor de cross-flow-verstuiver en de DIN werd onderzocht door de terugvinding van een geadderde standaard vast te stellen in diverse monsters:

- vleesdestruaten (niveau 0, 20 µg/l Hg)
- urine (niveau 0.0, 5.0, 5.9 µg/l Hg)
- grondwater
- een thiomersalstandaardoplossing (niveau 6 g/l Hg).
- een nekkrampvaccin (niveau 50 mg/l Hg; aanwezig als thiomersal);

De thiomersalstandaard en het vaccinmonster werden in verdunning gemeten vanwege de hoge Hg-concentratie (factor  $10^6$  respectievelijk  $10^4$ ). Voor de cross-flow-verstuiver werden de overige monsters onverdund gemeten; voor de DIN werden de urinemonsters 25x verdund vanwege de hoge zoutconcentratie (zie bijlage A). Aan ieder monster werd een additie uitgevoerd van 800  $\mu\text{g/l}$  B en 8  $\mu\text{g/l}$  Hg. Om eventuele matrixeffecten te corrigeren werd aan monsters en standaarden een interne standaard (Be, Bi) toegevoegd en werd het Be/B en Hg/Bi signaal gebruikt om de concentraties te berekenen. De resultaten zijn weergegeven in bijlage A. De terugvinding voor  $^{11}\text{B}/^9\text{Be}$  met de cross-flow-verstuiver bedroeg 91-108%; voor de DIN was de terugvinding te hoog (108-141%) ten gevolge van hoge zoutconcentraties. De cross-flow-verstuiver is derhalve minder gevoelig voor hoge zoutconcentraties dan de DIN, aangezien ook urine-monsters met zeer hoge zoutconcentraties goed werden teruggevonden. Voor de DIN kon de terugvinding van dezelfde monsters voor B verbeterd worden tot 108-117% door de kalibratie uit te voeren met standaarden waaraan 100 mg/l Na werd toegevoegd (matrix-matching); verdunning (5x) had niet zoveel effect.

De terugvinding voor  $^{202}\text{Hg}/^{209}\text{Bi}$  met de cross-flow-verstuiver was erg laag (16-101%). Voor de DIN lag de terugvinding in het gewenste gebied (89-121%). De lage terugvinding bij de cross-flow-verstuiver kan worden toegeschreven aan drie effecten:

- de cross-flow-verstuiver bereikt slechts zeer langzaam het maximale Hg-sigitaal (zie fig 2a) door Hg-adsorptie aan de wand van de verstuiwerkamer;
- de DIN experimenten werden uitgevoerd door standaarden en monsters aan te zuren tot 5% HCl, waardoor Hg-adsorptie in de monsterbuizen en voorraad flessen sterk vermindert; de cross-flow-experimenten werden uitgevoerd met 0,7%  $\text{HNO}_3$ .
- een organische kwikverbinding (zoals thiomersal) heeft in een verstuiwerkamer een andere verstuiwerkamer efficiëntie dan de anorganische kwikverbinding die voor de kalibratie werd gebruikt. Bij een DIN is de verstuiwerkamer efficiëntie voor organische en anorganische kwikverbindingen gelijk, omdat het gehele monster in het plasma wordt geïnjecteerd.

De juistheid voor B is met een cross-flow-verstuiver beter dan met een DIN. Voor een DIN kan dezelfde juistheid verkregen worden door matrixmatching van de standaarden. De juistheid voor Hg is met een DIN aanzienlijk verbeterd ten opzichte van een cross-flow verstuiwerkamer.

### 3.3 Optimalisatie van de bepaling van B en Mo in water

De optimalisatie werd gedeeltelijk uitgevoerd met de cross-flow-verstuiver, omdat op dat moment de DIN nog niet geleverd was.

#### 3.3.1 Isotoopkeuze

Tabel 5 geeft de mogelijke isotopen voor B en Mo en de spectrale storingen die bij deze isotopen kunnen voorkomen. De spectrale storingen werden vastgesteld voor de cross-flow

verstuiwer door de belangrijkste matrixcomponenten van grondwater (50 mg/l Al, 80 mg/l Br, 200 mg/l Ca, 200 mg/l Fe, 500 mg/l K, 50 mg/l Mg, 400 mg/l Na, 50 mg/l Si, 400 mg/l S, 200 mg/l C in 0,7% (v/v) HNO<sub>3</sub>) als afzonderlijke oplossingen te meten. De apparatuur-aantoonbaarheidsgrens voor blanco's van de cross-flow-verstuiwer lag bij ca. 40 µg/l B en 0,1 µg/l Mo. Op basis van de gevonden schijnbare analytconcentratie van tabel 5 kan boor bij <sup>10</sup>B en <sup>11</sup>B gemeten worden en kan molybdeen het best gemeten worden bij <sup>98</sup>Mo of <sup>100</sup>Mo.

### 3.3.2 Keuze standaardconcentratie

In grondwater wordt maximaal 4000 µg/l B en 6 µg/l Mo verwacht (zie tabel 1). Omdat een 4000 µg/l B oplossing saturatie veroorzaakt bij de pulse-count detector werd gekozen voor een 1000 µg/l B standaard (signaal 0,36-9,1.10<sup>5</sup> counts/s voor <sup>11</sup>B met DIN). Omdat de abundantie voor de beide molybdeen-isotopen laag is, werd gekozen voor een 20 µg/l Mo concentratie van de standaard (signaal 0,57-17.10<sup>4</sup> counts/s voor <sup>98</sup>Mo met DIN).

Tabel 5

*Spectrale storingen voor B en Mo in een grondwatermatrix\* met cross-flow-verstuiwer*

Isotoop	Abundantie	Mogelijke spectrale storingen	Schijnbare analytconc (µg/l) in een grondwatermatrix*
<sup>10</sup> B	19.9	geen	< 40 µg/l
<sup>11</sup> B	80.1	overlap naastliggend <sup>12</sup> C	< 40 µg/l
<sup>92</sup> Mo	14.8	<sup>92</sup> Zr	0,24 µg/l (50 mg/l Al); 0,24 µg/l (400 mg/l Na); 0,92 µg/l (50 mg/l Si)
<sup>94</sup> Mo	9.25	<sup>94</sup> Zr; <sup>40</sup> Ar <sup>54</sup> Fe; <sup>39</sup> K <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	0,38 µg/l (50 mg/l Al); 0,15 µg/l (200 mg/l Ca); 0,28 µg/l (200 mg/l Fe); 0,18 µg/l (500 mg/l K); 0,21 µg/l (400 mg/l Na); 1,49 µg/l (50 mg/l Si)
<sup>95</sup> Mo	15.9	<sup>40</sup> Ar <sup>55</sup> Mn; <sup>79</sup> Br <sup>16</sup> O; <sup>40</sup> Ar <sup>39</sup> K <sup>16</sup> O	0,46 µg/l (80 mg/l Br)
<sup>96</sup> Mo	16.7	<sup>96</sup> Ru; <sup>40</sup> Ar <sup>56</sup> Fe; <sup>39</sup> K <sup>41</sup> K <sup>16</sup> O;	1,54 µg/l (200 mg/l Fe); 0,12 µg/l (50 mg/l Si)
<sup>97</sup> Mo	9.55	<sup>40</sup> Ar <sup>57</sup> Fe; <sup>81</sup> Br <sup>16</sup> O; <sup>40</sup> Ar <sup>41</sup> K <sup>16</sup> O	0,74 µg/l (80 mg/l Br)
<sup>98</sup> Mo	24.1	<sup>98</sup> Ru; <sup>40</sup> Ar <sup>58</sup> Fe;	< 0,1 µg/l
<sup>100</sup> Mo	9.63	<sup>100</sup> Ru; <sup>84</sup> Sr <sup>16</sup> O	< 0,1 µg/l

\* grondwatermatrix: 50 mg/l Al, 80 mg/l Br, 200 mg/l Ca, 200 mg/l Fe, 500 mg/l K, 50 mg/l Mg, 400 mg/l Na, 50 mg/l Si, 400 mg/l S, 200 mg/l C in 0,7% (v/v) HNO<sub>3</sub> als afzonderlijke oplossingen

### 3.3.3 Interne standaardkeuze

Omdat de stabiliteit van de signalen tijdens de analyse zeer te wensen over laat (zie §3.1), is het noodzakelijk dat een interne standaard gebruikt wordt, zodat de variaties in het signaal gecorrigeerd kunnen worden. Voor  $^{11}\text{B}$  werd als interne standaard  $^7\text{Li}$  of  $^9\text{Be}$  getest met de cross-flow-verstuiver met de monsters van bijlage A ( $n=9$ ). De terugvinding van een  $800\ \mu\text{g/l}$  B additie was voor Be 91-108% en voor Li 77-106%. De voorkeur wordt gegeven aan Be. Als concentratie wordt genomen  $1000\ \mu\text{g/l}$  Be (signaal  $0,22-6,6 \cdot 10^5$  counts/s met DIN).

Voor  $^{98}\text{Mo}$  werd  $^{103}\text{Rh}$  en  $^{115}\text{In}$  getest met de DIN met 21 watermonsters uit het meetprogramma. De terugvinding van een  $8\ \mu\text{g/l}$  Mo-additie was 77-126% voor In en 85-113% voor Rh. De voorkeur wordt gegeven aan Rh. Als concentratie wordt  $20\ \mu\text{g/l}$  Rh genomen ( $0,37-4,0 \cdot 10^5$  counts/s met DIN).

### 3.3.4 Verontreinigingen

Voor Mo werden verontreinigingen vastgesteld in 100 ml monsterflesjes die kunnen oplopen tot  $0,6\ \mu\text{g/l}$ . Indien de flesjes voorafgaand aan de monsternamen werden gespoeld met 0,7% (v/v)  $\text{HNO}_3$ , waren de verontreinigingen niet meer aanwezig.

Voor B werden in de monsterflesjes geen verontreinigingen boven de aantoonbaarheidsgrens gevonden.

## 3.4 **Validatie van de bepaling van B en Mo in water**

### 3.4.1 Aantoonbaarheidsgrens

De aantoonbaarheidsgrens (AG) werd vastgesteld volgens de procedure in RIVM-rapportnr. 219101004 [18], waarbij geldt:  $AG=3\sqrt{2} \cdot s_m$ . De standaarddeviatie ( $s_m$ ) werd vastgesteld door een grondwatermonster (LIMSnr 54463, nivo  $4\ \mu\text{g/l}$  B,  $0,0\ \mu\text{g/l}$  Mo,  $0,8\ \text{mM}$  Na,  $1,1\ \text{mM}$  Ca) in tienvoud te meten. De naar boven afgeronde AG werd als aantoonbaarheidsgrens gehanteerd:

$3\ \mu\text{g/l}$  voor B ( $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ ) en  $0,3\ \mu\text{g/l}$  voor Mo ( $^{98}\text{Mo}$ ,  $^{100}\text{Mo}$ ).

Indien ook rekening wordt gehouden met de selectiviteit (zie  $I_{as}$  van bijlage D), dan bedraagt de aantoonbaarheidsgrens  $3\ \mu\text{g/l}$  voor B ( $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ ) en  $0,5\ \mu\text{g/l}$  voor Mo ( $^{98}\text{Mo}$ ,  $^{100}\text{Mo}$ ). De aantoonbaarheidsgrens voor B is lager dan de vereiste  $10\ \mu\text{g/l}$ ; de aantoonbaarheidsgrens voor Mo ligt op de vereiste waarde. Zodra het In signaal echter lager wordt dan  $50000$  counts/s neemt de aantoonbaarheidsgrens voor Mo toe. Bij de analyse werd daarom het In-signaal gecontroleerd.

### 3.4.2 Lineariteit

De lineariteitstest werd uitgevoerd zoals beschreven in RIVM-rapportnr. 219101004 [18]. De lineariteit werd zowel gecontroleerd bij een concentratie van 0-0,05-1 \* standaard als bij een concentratie van 0-0,5-1 \* standaard door oplossing L1, L2, L3, L4 (zie tabel 2) in tienvoud te meten.

Uit de resultaten van bijlage B blijkt dat de kalibratielijns lineair is voor alle isotopen. De afwijking van de lineariteit bij de 0,05\*standaard is echter wel behoorlijk hoog: 13,5% ( $^{11}\text{B}$ ) en 17,4% ( $^{98}\text{Mo}$ ).

### 3.4.3 Herhaalbaarheidsstandaarddeviatie

De relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie ( $\text{RSD}_r$ ) werd bepaald door drie standaarden (L2, L3, L4 tabel 2) en twee grondwatermonsters (LIMSnr 54399 en 54329) in tienvoud te meten. De resultaten zijn vermeld in tabel 6. Bij hogere concentraties (boven 10\*AG: 30  $\mu\text{g/l}$  B; 5  $\mu\text{g/l}$  Mo) is de relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie beter dan 15% voor B en beter dan 4% voor Mo.

### 3.4.4 Reproduceerbaarheid

De relatieve reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie ( $\text{RSD}_R$ ) werd bepaald door een controlemonster (271  $\mu\text{g/l}$  B; 9,0  $\mu\text{g/l}$  Mo) op verschillende dagen te meten, telkens aan het eind van een meetreeks (van 20 monsters):

$\text{RSD}_R = 6,1\%$  ( $^{10}\text{B}$ ) en  $6,7\%$  ( $^{11}\text{B}$ ),  $n=15$ ;

$\text{RSD}_R = 11,4\%$  ( $^{98}\text{Mo}$ ) en  $12,9\%$  ( $^{100}\text{Mo}$ ),  $n=10$ .

Indien ook de resultaten van de herhaalbaarheid (§3.4.3) worden meegenomen, kan gesteld worden dat de relatieve reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie ( $\text{RSD}_R$ ) bij hogere concentraties(> 10\*AG) kleiner is dan 15% voor B en kleiner is dan 13% voor Mo.

Tabel 6; Relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie ( $\text{RSD}_r$ ) voor B en Mo

Monster	Samenstelling	$^{10}\text{B}$	$^{11}\text{B}$	$^{98}\text{Mo}$	$^{100}\text{Mo}$
L2	100 $\mu\text{g/l}$ B; 2,0 $\mu\text{g/l}$ Mo; 200 mg/l Na	12.6%	14.2%	10.0%	14.2%
L3	500 $\mu\text{g/l}$ B; 10 $\mu\text{g/l}$ Mo; 200 mg/l Na	7.6%	6.9%	1.5%	1.9%
L4	1000 $\mu\text{g/l}$ B; 20 $\mu\text{g/l}$ Mo; 200 mg/l Na	5.4%	4.9%	3.2%	3.7%
54399	140 $\mu\text{g/l}$ B; 7,5 $\mu\text{g/l}$ Mo; 1 mM Na; 4.6 mM Ca	3.4%	3.1%	1.1%	1.1%
54329	540 $\mu\text{g/l}$ B; 0,2 $\mu\text{g/l}$ Mo; 0,6 mM Na; 2,2 mM Ca	10.9%	10.5%	nvt	nvt

De verwachtingswaarde van de monsters ligt binnen de  $\pm 2 \cdot \text{RSD}_R$ -grenzen:  $\pm 30\%$  voor B en  $\pm 26\%$  voor Mo. Deze grenzen zijn ruimer dan de vereiste grenzen van  $\pm 25\%$ ; de grotere afwijking wordt veroorzaakt door de instabiliteit van de signalen tijdens de analyse (zie §3.1). De precisie kan mogelijk verbeterd worden door vaker een herkalibratie uit te voeren, bijvoorbeeld na iedere 5-10 monsters.

#### 3.4.5 Juistheid

Aangezien (gecertificeerde) referentiematerialen niet verkrijgbaar zijn voor grondwater, drinkwater en regenwater werd de juistheid vastgesteld aan de hand van de terugvinding van een geaddeerde standaard (385  $\mu\text{g/l}$  B, 7.7  $\mu\text{g/l}$  Mo). De additie werd uitgevoerd op willekeurige monsters uit het meetprogramma, die aan het eind van een meetreeks (van 20 monsters) werden geplaatst. De resultaten zijn weergegeven in bijlage C.

De terugvinding lag tussen 90-134% ( $^{10}\text{B}$ ), 93-131% ( $^{11}\text{B}$ ); 85-118% ( $^{98}\text{Mo}$ ); 90-127% ( $^{100}\text{Mo}$ ). De afwijkende terugvinding van 69% in een regenwatermonster (LIMSnr. 54446) voor  $^{100}\text{Mo}$  moet worden toegeschreven aan een spectrale storing van  $\text{HClO}_4$  (zie §3.4.6). De terugvinding van een geaddeerde standaard ligt voor  $^{98}\text{Mo}$  binnen het gewenste gebied van 75-125%; voor de overige isotopen zijn de grenzen ruimer dan de  $\pm 2 \cdot \text{RSD}_R$ -grenzen van §3.4.4. De ruime grenzen moeten worden toegeschreven aan de instabiliteit van de signalen tijdens de analyse (§3.1).

#### 3.4.6 Selectiviteit

De selectiviteit werd bepaald voor de macro-componenten zoals deze voorkomen in grondwater: 20 mg/l Al, 50 mg/l C; 100 mg/l Fe; 10 mg/l Mn; 20 mg/l P; 50 mg/l Si ;10 mg/l Sr; 200 mg/l Ca, 200 mg/l K, 200 mg/l Mg, 200 mg/l Na, 200 mg/l S.

De selectiviteit werd berekend met de formules uit RIVM-rapportnr. 219101004 [18]. De selectiviteit ( $I_1$  en  $I_2$ ) werd berekend bij twee analytconcentraties ( $S_1 = 0$  en  $S_2 = 1000 \mu\text{g/l}$  B, 20  $\mu\text{g/l}$  Mo) door de verandering van de analytconcentratie te berekenen ten op zichte van de verandering van de matrixconcentratie (drie concentraties: 0-0,5-1 \* bovenstaande matrixconcentratie). De invloed op de asafsnede ( $I_{as}$ ) en de invloed op de helling ( $I_{helling}$ ) zijn weergegeven in bijlage D.

Bij een aantal matrixoplossingen (Fe, K, P, S, Si) was sprake van een boorverontreiniging, omdat de boorconcentratie bij beide isotopen evenveel toenam bij toename van de matrixconcentratie. De resultaten van deze oplossingen werden niet meegenomen bij het vaststellen van de invloed op asafsnede. Bij de overige matrixoplossingen is de verandering van de asafsnede kleiner dan de aantoonbaarheidsgrens (3  $\mu\text{g/l}$  B).

Bij Mo werden spectrale storingen gevonden voor 20 mg/l P ( $^1\text{H}_3\text{}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_4$ ;  $I_{as} = 0,5 \mu\text{g/l}$ ) en 10 mg/l Sr ( $^{88}\text{Sr}^{12}\text{C}$ ;  $I_{as} = 0,5 \mu\text{g/l}$ ) en mogelijk ook voor 200 mg/l S ( $^1\text{H}_2\text{}^{32}\text{S}^{16}\text{O}_4$ ;  $I_{as} = 0,2 \mu\text{g/l}$ ). Onder invloed van de spectrale storingen wordt de aantoonbaarheidsgrens verhoogd naar 0,5

$\mu\text{g/l}$  voor  $^{98}\text{Mo}$  en  $^{100}\text{Mo}$ . Omdat de hogere P, S en Sr concentraties samengaan met hoge Na of Ca concentraties, is het niet nodig om een aparte screening uit te voeren.

Bij 1,7% (v/v)  $\text{HClO}_4$  werd een extra spectrale storing gevonden: 2-64  $\mu\text{g/l}$   $^{100}\text{Mo}$  als  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_4$ . In een 5% (v/v)  $\text{HCl}$  oplossing werd deze storing niet gevonden. De regenwatermonsters kunnen derhalve alleen bij  $^{98}\text{Mo}$  nauwkeurig bepaald worden (zie § 3.4.5).

Bij de onderzochte matrixoplossingen was de invloed op de helling acceptabel:  $I_{\text{helling}} < 12\%$ .

#### 3.4.7 Verloop

Fig. 4a geeft het verloop van de signalen van standaard S2 (20  $\mu\text{g/l}$  Mo, 1000  $\mu\text{g/l}$  B) weer met tijdsintervallen van 54 min (dit is de tijd tussen twee herkalibraties). Uit fig 4a wordt duidelijk dat de signalen een zeer grillig verloop hebben. Fig 4b geeft het verloop weer van dezelfde signalen, maar nu gecorrigeerd met een interne standaard (B/Be en Mo/Rh).

De (gemiddelde) drift per kalibratiereeks (54 min) kan berekend worden met behulp van de helling van de regressielijn ( $x$ = tijd;  $y$ =ratio). Voor fig. 4b bedroeg de drift per kalibratiereeks (54 min) 0,4% voor B/Be en 1,2% voor Mo/Rh. Op andere meetdagen ( $n=3$ ) lag de (gemiddelde) drift per kalibratiereeks op 0,8-1,9% voor B/Be en 0,6-1,9% voor Mo/Rh.

### 3.5 **Scanning-scouting van B en Mo in water**

#### 3.5.1 Analyse

Voor de analyse van watermonsters werden de  $^{11}\text{B}$  en  $^{98}\text{Mo}$  signalen gebruikt om de concentraties te berekenen voor B en Mo; instabiliteit van de signalen werd gecorrigeerd door een interne standaard on-line toe te voegen ( $^9\text{Be}$  voor B;  $^{103}\text{Rh}$  voor Mo).

Voorafgaand aan de analyse werd de concentratie van de micro- en macro-componenten bepaald in de drinkwater en de grondwatermonsters met ICP-AES [15]. De resultaten zijn weergegeven in bijlage E. Monsters waarvan de concentraties hoger waren dan 200 mg/l Ca (5,0 mM), 100 mg/l Na (4,3 mM) of 10 mM Na+Ca+Mg+K werden in verdunning gemeten.

#### 3.5.2 Regenwater

Door het Laboratorium voor Luchtonderzoek (LLO) werd gevraagd om een verkenning in regenwater uit te voeren van de zes stations die in Nederland worden bemonsterd.

De analyse werd uitgevoerd op regenwater afkomstig van zes stations van de periode jaarwisseling 1996/1997 (week 52 + 2) en van de periode maart/april 1997 (week 12 + 14).

De resultaten zijn aangegeven in tabel 7 en 8. De laboratoriumblanco ( $n=1$ ) lag beneden de aantoonbaarheidsgrens van 3  $\mu\text{g/l}$  B en 0,5  $\mu\text{g/l}$  Mo.

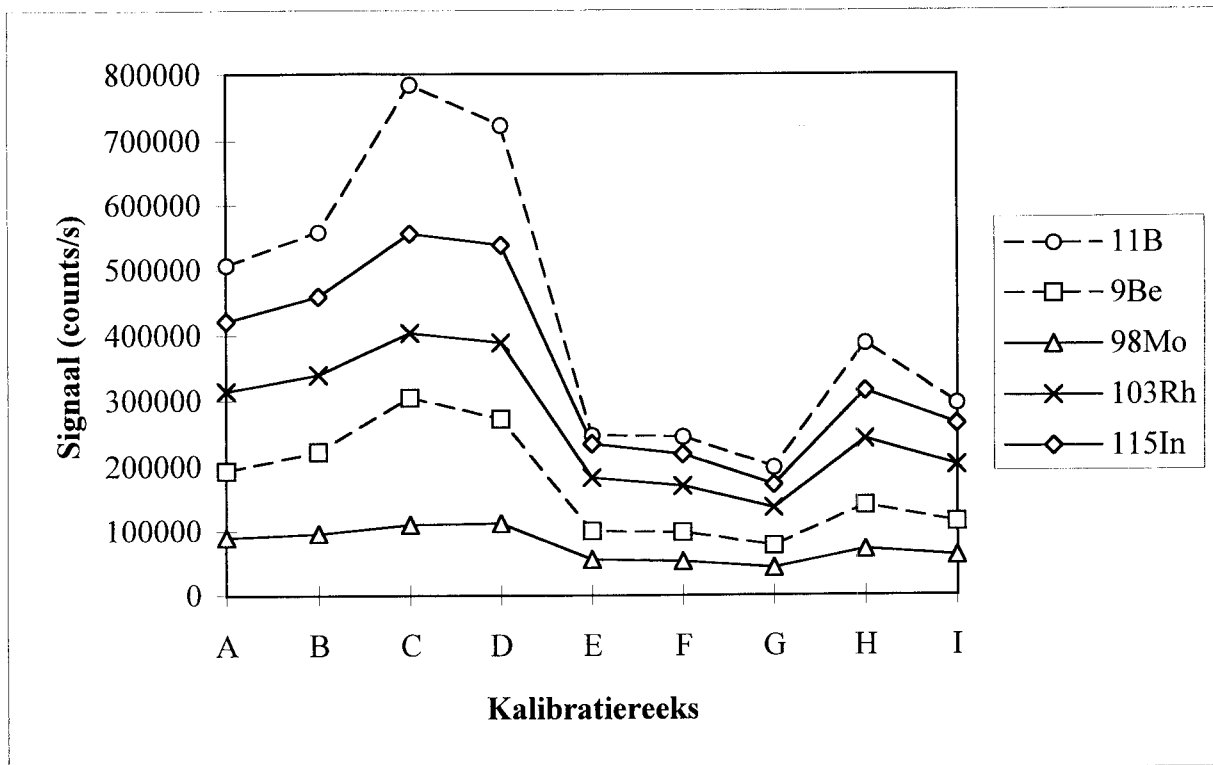


Fig 4a Verloop van de standaardsignalen tijdens de analyse

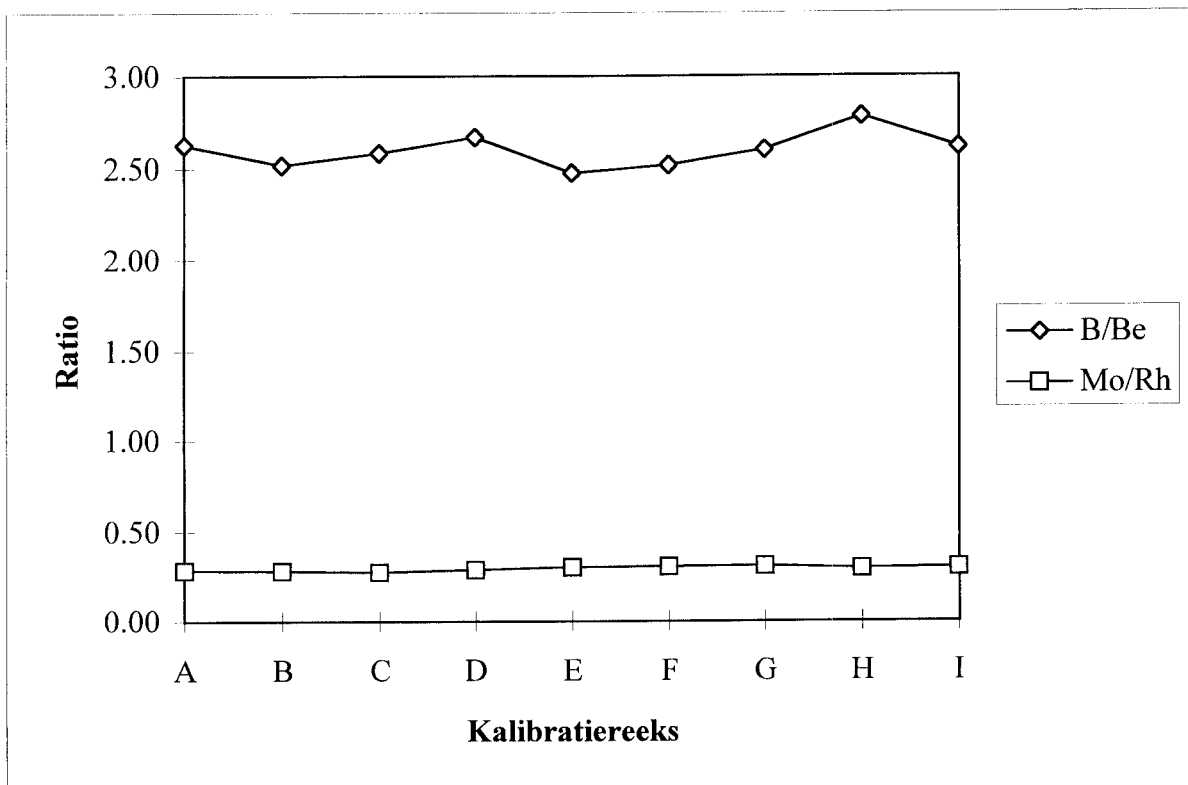


Fig 4b Idem fig 4a, echter correctie met interne standaarden



### 3.5.3 Ruw en rein drinkwater

Door het Laboratorium voor Water- en Drinkwateronderzoek (LWD) werden 238 ruwe drinkwatermonsters en 245 reine drinkwatermonsters aangeleverd. Van 237 pompstations was zowel een rein als een ruw watermonster beschikbaar.

De resultaten zijn aangegeven in tabel 7 en 8. De veldblanco's (n=10) lagen beneden de aantoonbaarheidsgrens van 3 µg/l B en 0,5 µg/l Mo. Verdunning van monsters vanwege te hoge Ca- of Na-concentratie was noodzakelijk voor stations 9, 304, 626 en 1022 (factor 2). Eén monster bevatte uitgevlokte humuszuren (station 1182). Dit monster werd voorafgaande aan de analyse (nogmaals) gefiltreerd (zie §3.5.4). De concentraties B en Mo in het reine water verschillen niet veel van die in het ruwe water; in de meeste gevallen is het verschil kleiner dan 1,5\*AG of kleiner dan 25% van de laagste concentratie.

De concentraties in het ruwe en reine drinkwater liggen onder de maximaal toelaatbare concentratie (MTC) van 1000 µg/l B [6]. In EU-verband wordt echter een voorstel gedaan voor een verlaagde MTC van 300 µg/l B [19]. Twee reine watermonsters (0,8%) en drie ruwe watermonsters (1,3%) liggen boven 300 µg/l B (stations 117, 206, 1179).

### 3.5.4 Grondwater

Bij de grondwatermonsters wordt onderscheid gemaakt tussen diepe grondwatermonsters van het landelijk meetnet grondwater (LMG) en ondiepe grondwatermonsters van het landelijk meetnet bodem (LMB). Door het Laboratorium voor Bodem- en Grondwateronderzoek (LBG) werden 35 LMB-monsters en 405 LMG-monsters aangeleverd.

Een aantal LMG- en LMB-monsters bevatte uitgevlokte humuszuren (LMG-putnr 23, 53, 61, 77, 128, 130, 141, 161, 177, 179, 296, 302, 312, 347, 354 en LMB-code 131079, 162120). Eén LMG-monster bevatte zand (putnr. 146); dit monster werd waarschijnlijk niet gefiltreerd bij de monsternamen. Een aantal LMB-monsters bevatte schimmels, ondanks de lage pH (code 131090, 161078, 161081, 162107, 162108). Deze monsters werden voorafgaande aan de analyse (nogmaals) gefiltreerd over een Teflon-filter (§2.1).

In de toekomst moet de monsternamen voor deze monsters verbeterd worden, aangezien niet bekend is in hoeverre de gevraagde elementen coprecipiteren met de humuszuren of opgenomen worden door de schimmels.

Als controle op de filtratie werd S1 (blanco) en S2 (standaard) gefiltreerd en ongefiltreerd gemeten. In de gefiltreerde S1 oplossing was de gevonden concentratie kleiner dan de AG; het filter introduceert derhalve geen extra contaminatie. In de gefiltreerde S2 oplossing (1000 µg/l B; 20 µg/l Mo) was de gevonden concentratie 8,3 µg/l B (0,8%) en 1,0 µg/l Mo (5%) lager dan in de ongefiltreerde S2 oplossing. Adsorptie aan het filter is derhalve verwaarloosbaar.

De resultaten zijn gegeven in tabel 7 en 8. De veldblanco's (n=28) lagen beneden de aantoonbaarheidsgrens van 3 µg/l B en 0,5 µg/l Mo. Bij 25 LMB-monsters (71%) en 95 LMG-

monsters (24%) was verdunning noodzakelijk vanwege te hoge Ca- of Na-concentraties (factor 2-100). 20 LMG-monsters (5%) en 6 LMB-monsters (17%) lagen boven de maximaal toelaatbare concentratie van 1000 µg/l B voor drinkwater. 58 LMG-monsters (14%) en 21 LMB-monsters (60%) lagen boven de voorgestelde EU-norm van 300 µg/l B voor drinkwater.

Tabel 7

*Overzicht scanning-scouting van B in water*

Monstertype	Aantal	Bereik	Gemiddeld	90% percentiel
Regenwater	12	< 3 - 14 µg/l	5 µg/l	6 µg/l
Rein drinkwater	245	< 3 - 305 µg/l	53 µg/l	128 µg/l
Ruw drinkwater	238	< 3 - 367 µg/l	54 µg/l	126 µg/l
Diep grondwater (LMG)	405	< 3 - 7598 µg/l	219 µg/l	430 µg/l
Ondiep grondwater (LMB)	35	39-2605 µg/l	590 µg/l	1665 µg/l

LMB = Landelijk Meetnet Bodem; LMG = Landelijk Meetnet Grondwater

Tabel 8

*Overzicht scanning-scouting van Mo in water*

Monstertype	Aantal	Bereik	Gemiddeld	90% percentiel
Regenwater	12	< 0,5 µg/l	< 0,5 µg/l	< 0,5 µg/l
Rein drinkwater	245	< 0,5 - 2,8 µg/l	< 0,5 µg/l	1,2 µg/l
Ruw drinkwater	238	< 0,5 - 2,6 µg/l	< 0,5 µg/l	1,1 µg/l
Diep grondwater (LMG)	405	< 0,5 - 8,6 µg/l	< 0,5 µg/l	< 0,5 µg/l
Ondiep grondwater (LMB)	35	< 0,5 - 17 µg/l	2,7 µg/l	8,0 µg/l

LMB = Landelijk Meetnet Bodem; LMG = Landelijk Meetnet Grondwater

#### 4. CONCLUSIES

- Voor memory-gevoelige elementen zoals B en Hg biedt de DIN voordelen ten opzichte van de cross-flow-verstuiver: 30-40x lagere aantoonbaarheidsgrenzen, 6x snellere analyse en verbeterde nauwkeurigheid voor met name organisch en anorganisch kwik.
- Voor de bepaling van B in (grond)water met DIN-ICP-MS is matrix-matching van de standaarden nodig.
- De stabiliteit van de signalen bij de DIN laat zeer te wensen over, met name bij grondwatermonsters. De instabiliteit kan redelijk gecorrigeerd worden met interne standaarden. Door het ontstaan van zoutkorsten aan het uiteinde van het capillair van de DIN kan het signaal echter ook geheel verdwijnen.
- De analyse van B en Mo in water kan het best worden uitgevoerd met een tweepuntskalibratie met 0 en 1 mg/l B, 20 µg/l Mo. Instabiliteit van de signalen kan gecorrigeerd worden met een interne standaard: 1 mg/l Be voor B, 20 µg/l Rh voor Mo. De concentratie kan het best berekend worden met de signalen van  $^{11}\text{B}/^9\text{Be}$  en  $^{98}\text{Mo}/^{103}\text{Rh}$ . Monsters met concentraties boven 200 mg/l Ca en 100 mg/l Na dienen in verdunning te worden gemeten.
- De aantoonbaarheidsgrens in aanwezigheid van macro-componenten is gelijk aan 3 µg/l B ( $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ ) en 0,5 µg/l Mo ( $^{98}\text{Mo}$ ,  $^{100}\text{Mo}$ ). In een P, S of Sr matrix zijn een aantal spectrale Mo-storingen aanwezig, die moeten worden toegeschreven aan  $\text{H}_3\text{PO}_4^+$  bij  $^{98}\text{Mo}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4^+$  bij  $^{98}\text{Mo}$  en  $\text{SrC}^+$  bij  $^{100}\text{Mo}$ . In regenwatermonsters is een spectrale Mo-storing aanwezig die moet worden toegeschreven aan  $\text{HClO}_4^+$  bij  $^{100}\text{Mo}$  (2-64 µg/l).
- De kalibratielijns voor B en Mo is lineair. De relatieve herhaalbaarheidsstandaarddeviatie ( $\text{RSD}_r$ ) is beter dan 15% voor B en beter dan 4% voor Mo bij concentraties boven 10\*AG. De relatieve reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie ( $\text{RSD}_R$ ) is beter dan 15% voor B en beter dan 13% voor Mo bij concentraties boven 10\*AG.
- De terugvinding van een geaddeerde standaard (ca. 400 µg/l B, 8 µg/l Mo) ligt tussen 93-131% voor  $^{11}\text{B}$  en 85-118% voor  $^{98}\text{Mo}$  in watermonsters.
- De monsternamen van met name de grondwatermonsters moet verbeterd worden, aangezien sommige monsters uitgevlokte humuszuren en schimmels bevatten.
- De regenwatermonsters bevatten <3-14 µg/l B en <0,5 µg/l Mo.  
De ruwe en reine drinkwatermonsters bevatten <3-367 µg/l B en <0,5-2,8 µg/l Mo.  
De diepe en ondiepe grondwatermonsters bevatten <3-7598 µg/l B en <0,5-17 µg/l Mo.

**LITERATUUR**

1. Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology. 3e editie, Wiley. New York. 1978.
2. Harrison RM, De Mora SJ, Rapsomanikis S, Johnston WR. Introductory chemistry for the environmental sciences. Cambridge. Cambridge University Press. 1991.
3. Smith FG, Wiederin DR, Houk RS, Egan CB, Serfass RE. Measurement of boron concentration and isotope ratios in biological samples by ICP-MS with direct inject nebulization. *Anal. Chim. Acta* 1991;248:229-234.
4. Baralkiewicz D, Siepak J. Determination of trace amounts of molybdenum in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with multiple injections and cool down step. *Anal. Chim. Acta* 1997;353:85-89.
5. Stuyfzand PJ. Sporenelementen in grondwater, deel 1. *H<sub>2</sub>O* 1991;24(26):756-762.
6. Stuyfzand PJ. Sporenelementen in grondwater, deel 2. *H<sub>2</sub>O* 1992;25(1):20-25.
7. Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. Achtergrondgehalten van negen sporenmatalen in oppervlaktewater, grondwater en grond van Nederland. Publicatiereeks bodembescherming 1992/1.
8. Van de Plassche EJ, De Bruijn JHM. Towards integrated environmental quality objectives for surface water, ground water, sediment and soil for nine trace elements. RIVM reportnr. 679101005. Bilthoven december 1992.
9. Hall GEM. Capabilities of production-oriented laboratories in water analysis using ICP-ES and ICP-MS. *J. Geochem. Exploration* 1993;49:89-121.
10. Vanhoe H, Dams R, Versieck J. Use of inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of ultra-trace elements in human serum. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1994;9:23-31.
11. Wiederin DR, Smith FG, Houk RS. Direct injection nebulization for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* 1991;63:219-225.
12. Christodoulou J, Kashani M, Keohane BM, Sadler PJ. Determination of gold and platinum in the presence of blood plasma proteins using inductively coupled plasma mass spectrometry with direct injection nebulization. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1996;11:1031-1035.
13. Li H, Keohane BM, Sun H, Sadler PJ. Determination of bismuth in serum and urine by direct injection nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1997;12:1111-1114.
14. KIWA. Sporenelementen in grondwater. KIWA-mededeling nr 118. Nieuwegein 1991.
15. SOPnr. LAC/M258/03; Bepaling van het gehalte aan aluminium, barium, calcium, kalium, magnesium, mangaan, natrium, silicium, strontium, ijzer en zink in water met behulp van ICP-AES. RIVM. Bilthoven. oktober 1996.

16. Wiederin DR, Smyczek RE, Houk RS. On-line standard additions with direct injection nebulization for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* 1991;63:1626-1631.
17. Szpunar J, Bettmer J, Robert M, Chassaigne H, Cammann K, Lobinski R, Donard OFX. Validation of the determination of copper and zinc in blood plasma and urine by ICP-MS with cross-flow and direct injection nebulization. *Talanta* 1997;44:1389-1396.
18. Van de Wiel HJ, van Rooij MAFP, Janssens H. Prestatiekenmerken voor meetmethoden. RIVM rapportnr 219101004. Bilthoven. november 1994.
19. Abke W, Engel M, Post B. Bor-Belastung von Grund- und Oberflächenwasser in Deutschland. *Vom Wasser*; 1997;88:257-271.

Bijlage A  
Terugvinding van een geaddeerde standaard voor DIN en cross-flow-verstuiver

Monster- type	LIMSnr	Matrixsamenstelling						Cross-flow			DIN		
		Na mg/l	Ca mg/l	K mg/l	Mg mg/l	P mg/l	S mg/l	B (µg/l) voor additie	B (µg/l) na additie	Terug- vinding	B (µg/l) voor additie	B (µg/l) na additie	Terug- vinding
Thiomersalstd #	-	0	0	0	0	0	0	14	743	91.1%	5	868	107.9%
Nekkrampvaccin #	RVP96-322	0	0	0	0	0	0	23	758	91.9%	4	875	108.9%
Grondwater	51131	54	135	5	15	1	0	54	844	98.9%	50	1079	128.6%
Grondwater	51132	203	127	5	12	1	0	46	841	99.4%	44	1064	127.5%
Vleesdestruaat	49881	140	11	300	22	215	0	37	883	105.8%	5	1133	141.1%
Vleesdestruaat	49888	137	11	330	23	220	0	nb	877	nb	10	1092	135.2%
Urine*	48824	4111	67	>500	82	514	688	1726	2504	97.3%	88	1216	140.9%
Urine*	48847	2900	78	>500	63	260	380	1830	2649	102.4%	87	1142	131.9%
Urine*	48852	1892	36	>500	63	310	250	730	1593	107.9%	33	1060	128.4%
Monster- type	LIMSnr	Matrixsamenstelling						Cross-flow			DIN		
Thiomersalstd #	-	Na mg/l	Ca mg/l	K mg/l	Mg mg/l	P mg/l	S mg/l	Hg (µg/l) voor additie	Hg (µg/l) na additie	Terug- vinding	Hg (µg/l) voor additie	Hg (µg/l) na additie	Terug- vinding
Nekkrampvaccin #	RVP96-322	0	0	0	0	0	0	3.53	6.81	41.0%	5.72	13.82	101.2%
Grondwater	51131	54	135	5	15	1	0	0.90	3.19	28.6%	-0.01	8.40	105.1%
Grondwater	51132	203	127	5	12	1	0	2.31	3.59	16.0%	-0.01	9.69	121.2%
Vleesdestruaat	49881	140	11	300	22	215	0	0.62	5.19	57.2%	-0.01	8.15	102.0%
Vleesdestruaat	49888	137	11	330	23	220	0	nb	22.89	nb	18.42	25.57	89.4%
Urine*	48824	4111	67	>500	82	514	688	3.89	11.14	76.8%	0.15	8.90	108.7%
Urine*	48847	2900	78	>500	63	260	380	4.35	11.20	66.2%	0.11	9.06	110.3%
Urine*	48852	1892	36	>500	63	310	250	1.59	8.28	101.0%	0.01	9.24	115.4%

\* Urinemonsters werden voor DIN 25\* verdund i.v.m. zoutconcentratie

# Thiomersalstd en nekkrampvaccin werd verdund i.v.m. de hoge Hg-concentratie

Bijlage B  
 Lineariteitstoets voor B en Mo

Gegevens:	Lineariteitstoets voor L1-L3-L4 (tabel 2)				Lineariteitstoets voor L1-L2-L4 (tabel 2)			
	10B	11B	98Mo	100Mo	10B	11B	98Mo	100Mo
Aantal metingen/punt	10	10	10	10	10	10	10	10
Nominale conc. Co (µg/l)	0.0	0.0	0.00	0.00	0.0	0.0	0.00	0.00
Yo=gemeten conc. Co (µg/l)	0.1	0.2	-0.02	-0.03	0.1	0.2	-0.02	-0.03
Stdev_Yo	0.2	0.1	0.04	0.04	0.2	0.1	0.04	0.04
Nominale conc. Cx (µg/l)	500.0	500.0	10.00	10.00	100.0	100.0	2.00	2.00
Yx=gemeten conc. Cx (µg/l)	588.8	580.0	9.49	9.35	96.3	99.0	2.22	2.28
Stdev_Yx	44.5	39.8	0.14	0.17	12.1	14.1	0.22	0.32
Nominale conc. Cb (µg/l)	1000.0	1000.0	20.00	20.00	1000.0	1000.0	20.00	20.00
Yb=gemeten conc. Cb (µg/l)	1174.9	1141.3	19.09	18.93	1174.9	1141.3	19.09	18.93
Stdev_Yb	63.2	56.2	0.61	0.69	63.2	56.2	0.61	0.69
<b>Lineariteitstoets:</b>								
b=helling=(Yb-Yo)/(Cb-Co)	1.2	1.1	0.96	0.95	1.2	1.1	0.96	0.95
a = intercept=Y0-(b*Co)	0.1	0.2	-0.02	-0.03	0.1	0.2	-0.02	-0.03
Yber= a + b*Cx	587.5	570.8	9.53	9.45	117.6	114.3	1.89	1.87
Stdev_Yber	10.0	8.9	0.10	0.11	18.0	16.0	0.17	0.20
Yx-Yber	1.3	9.3	-0.04	-0.10	-21.2	-15.4	0.33	0.41
SD=Stdev_verschil	17.3	15.4	0.11	0.12	18.4	16.6	0.19	0.22
Als  Yx-Yber <2.1*SD: lineair	Linear	Linear	Linear	Linear	Linear	Linear	Linear	Linear
Afwijking v.d. lineariteit =(Yx-Yber)/b in µg/l	1.1	8.1	-0.04	-0.11	-18.1	-13.5	0.35	0.43
Afwijking uitgedrukt als percentage van Cx:	0.2%	1.6%	-0.4%	-1.1%	-18.1%	-13.5%	17.4%	21.5%

## Bijlage C

## Terugvinding van een geaddeerde standaard in diverse watermonsters

LIMSnr	Monstertype	10B			11B			98Mo			100 Mo		
		Zonder additie	Met additie	Terug- vinding	Zonder additie	Met additie	Terug- vinding	Zonder additie	Met additie	Terug- vinding	Zonder additie	Met additie	Terug- vinding
57222	DW_rein	31	456	110%	32	462	112%	-0.1	7.6	99%	0.0	7.7	100%
57543	DW_rein	11	449	114%	12	425	107%	-0.1	6.5	85%	0.0	6.9	90%
57543	DW_rein	11	405	103%	12	426	108%	0.0	8.3	108%	0.0	8.3	107%
57661	DW_rein	77	462	100%	77	463	100%	0.6	8.2	99%	0.6	8.2	99%
58499	DW_rein	18	499	125%	19	487	122%	0.0	7.2	94%	0.0	7.2	93%
58499	DW_rein	16	396	99%	16	382	95%	0.0	7.2	94%	0.0	7.7	101%
58517	DW_rein	74	421	90%	77	433	93%	1.6	10.3	113%	1.5	10.3	114%
58517	DW_rein	89	494	105%	91	503	107%	1.4	9.8	110%	1.4	9.8	109%
59939	DW_rein	20	491	122%	22	493	123%	0.0	8.1	106%	0.0	8.2	107%
61820	DW_rein	42	556	134%	42	545	131%	0.1	8.3	108%	0.1	8.6	110%
61871	DW_rein	107	529	110%	109	530	109%	0.2	8.6	109%	0.3	8.8	111%
63103	DW_rein	106	540	113%	108	533	111%	0.1	8.7	112%	0.2	8.8	112%
56048	DW_ruw	12	421	106%	12	412	104%	0.1	7.3	94%	0.1	7.5	96%
57306	DW_ruw	37	399	94%	39	412	97%	0.0	8.2	107%	0.0	8.1	105%
59455	DW_ruw	18	430	107%	19	438	109%	0.0	7.8	102%	0.0	7.7	99%
59717	DW_ruw	33	466	113%	33	474	115%	-0.2	7.9	105%	-0.1	7.8	103%
57367	DW_ruw	4	389	100%	5	398	102%	0.1	7.9	101%	0.1	7.7	98%
59455	DW_ruw	18	430	107%	19	438	109%	0.0	7.8	102%	0.0	7.7	99%
60015	DW_ruw	8	395	101%	8	398	101%	0.0	6.9	90%	0.0	7.0	91%
60263	DW_ruw	22	477	118%	21	470	117%	0.0	8.2	106%	0.0	8.0	104%
62798	DW_ruw	107	514	106%	102	492	101%	1.0	8.8	101%	1.2	9.0	101%
63624	DW_ruw	128	637	132%	127	629	130%	1.5	10.6	118%	1.6	10.6	117%
56174	LMG	53	440	101%	55	449	102%	0.0	8.0	103%	0.0	7.7	100%
56812	LMG	12	403	102%	12	397	100%	0.5	8.4	103%	0.5	8.4	102%
57197	LMG	21	417	103%	22	415	102%	0.3	8.0	100%	0.3	8.1	101%
57626	LMG	58	496	114%	58	470	107%	0.3	7.8	98%	0.3	7.8	97%
57768	LMG	20	392	97%	21	395	97%	0.1	7.8	100%	0.1	7.7	98%
58098	LMG	23	431	106%	25	442	109%	0.1	7.7	98%	0.3	7.7	97%
58646	LMG	40	435	103%	39	434	103%	-0.1	7.4	98%	0.0	7.5	97%
58646	LMG	46	458	107%	46	462	108%	0.1	8.1	103%	0.2	8.1	103%
59410	LMG	48	447	104%	48	441	102%	0.0	7.4	96%	0.0	7.5	97%
60969	LMG	39	505	121%	39	503	121%	-0.2	8.1	107%	-0.2	8.0	106%
61083	LMG	14	487	123%	15	487	123%	0.0	9.3	122%	0.0	9.8	127%
61671	LMG	21	516	129%	22	493	123%	0.0	8.1	105%	0.0	8.3	108%
62134	LMG	32	414	99%	33	390	93%	0.0	6.7	87%	-0.1	6.8	90%
62935	LMG	43	518	124%	42	517	123%	0.1	7.9	102%	0.3	8.2	103%
63085	LMG	141	621	125%	141	623	125%	0.5	8.6	105%	0.6	8.8	107%
63582	LMG	544	1050	132%	543	1042	130%	0.2	9.3	118%	0.5	9.6	119%
54446	RW	6	400	102%	5	394	101%	0.0	7.6	98%	38.5	43.9	69%

Gegevens zijn gebaseerd op een additie van 385 µg/l B en 7,7 µg/l Mo



### Bijlage D Selectiviteit van de bepaling van B en Mo

	Verandering van de asafsnede (Ias) bij maximale matrixconcentratie uitgedrukt in µg/l B of Mo				Verandering van de helling (Thelling) bij maximale matrixconcentratie uitgedrukt als percentage van 20 µg/l Mo en 1000 µg/l B			
	10B	11B	98Mo	100Mo	10B	11B	98Mo	100Mo
Matrixoplossingen:								
20 mg/l Al = 0.74 mM	0.2	0.3	0.06	0.06	1.6%	-0.7%	-0.8%	0.4%
50 mg/l C = 4.2 mM	0.3	0.2	0.09	0.11	0.9%	-3.2%	-3.2%	-1.6%
200 mg/l Ca = 5.0 mM	0.5	0.5	-0.03	-0.03	-5.8%	-6.5%	-6.9%	-6.7%
100 mg/l Fe = 1.8 mM	1.4*	1.6*	0.03	0.04	2.8%	-0.4%	0.5%	2.0%
200 mg/l K = 5.1 mM	1.2*	1.3*	-0.05	-0.04	-6.4%	-5.7%	-7.6%	-7.4%
200 mg/l Mg = 8.2 mM	0.3	0.2	0.02	0.02	-6.1%	-6.9%	-1.3%	-2.2%
10 mg/l Mn = 0.18 mM	-0.1	0.0	0.01	0.01	3.7%	2.1%	3.3%	3.3%
200 mg/l Na = 8.7 mM	0.1	0.2	0.07	0.07	-6.2%	-6.0%	5.1%	4.1%
20 mg/l P = 0.65 mM	1.9*	1.9*	0.48	0.17	7.8%	-2.4%	-4.5%	-1.8%
200 mg/l S = 6.2 mM	0.4*	0.4*	0.19	0.11	12.2%	-0.5%	-0.7%	2.6%
50 mg/l Si = 1.8 mM	1.5*	1.6*	0.06	0.06	1.5%	0.2%	-1.9%	-1.9%
10 mg/l Sr = 0.11 mM	0.0	0.0	0.06	0.43	1.1%	-0.1%	-2.2%	-2.3%
Maximale verandering	0.5	0.5	0.48	0.43	12.2%	-6.9%	-7.6%	-7.4%

\* toe te schrijven aan boorverontreiniging van de gebruikte oplossingen; weggelaten bij gemiddelde berekening van Ias

## Bijlage E

## Concentraties micro- en macrocomponenten in drink- en grondwater

Element	Eenheid	Rein drinkwater	Ruw drinkwater	Diep grondwater (LMG)	Ondiep grondwater (LMB)
Mg	mM	0,0 - 1,0	0,0 - 1,0	0,0 - 50,7	0,5 - 34,7
Ca	mM	0,5 - 5,3	0,2 - 5,2	0,0 - 43,5	2,2 - 19,7
K	mM	0,0 - 0,3	0,0 - 0,3	0,0 - 8,3	0,0 - 3,9
Na	mM	0,2 - 4,4	0,2 - 4,4	0,1 - 391,4	0,5 - 265,0
Al	μM	0,0 - 2,4	0,0 - 17,3	0,0 - 613,0	0,0 - 168,9
Fe	μM	0,0 - 134,7	0,0 - 522,8	0,0 - 1591,9	0,0 - 292,6
Si	mM	0,0 - 0,5	0,0 - 0,6	0,1 - 1,3	0,1 - 0,9
Zn	μM	0,0 - 5,3	0,0 - 7,7	0,0 - 19,4	0,0 - 4,0
Mn	μM	0,0 - 5,7	0,0 - 24,5	0,0 - 655,9	0,1 - 77,3
Ba	μM	0,0 - 1,7	0,0 - 2,5	0,0 - 12,8	0,1 - 1,6
Sr	μM	0,3 - 9,0	0,2 - 9,0	0,0 - 72,5	1,5 - 57,8