

6TCH

Geïntegreerde proef
Instrumentele analyse

Leerling: *Yanneck Braspenninckx*

Bedrijf: *SGS Belgium NV*

GIP-begeleider: *Hilde Aerts*

Stagebegeleider: *Sven Herremans*



2021 – 2022

6TCH

Geïntegreerde proef
Instrumentele analyse

Leerling: *Yanneck Braspenninckx*

Bedrijf: *SGS Belgium NV*

GIP-begeleider: *Hilde Aerts*

Stagebegeleider: *Sven Herremans*

Voorwoord

Ik ben Yanneck Braspeninckx, ik zit in het zesde jaar chemie te VITO Hoogstraten. Als onderdeel van mijn laatste jaar moet ik een geïntegreerde proef (GIP) afleggen als bewijs dat ik voldoende kennis heb opgedaan om zelfstandig een project uit te werken. Mijn begeleidster, mevrouw Aerts, heeft mij vier onderwerpen gegeven.

De vier onderwerpen zijn gekozen op basis van het analytisch proces van dioxines bij het stagebedrijf zelf. Het eerste onderwerp is soxhlet-extractie, een extractietechniek die gebruikt wordt om de te analyseren stof uit vaste stalen te extraheren. Daarna gaschromatografie, een analysetechniek waarbij een kleine hoeveelheid van een staal geïnjecteerd wordt en door middel van de stationaire fase en de mobiele fase de componenten gescheiden worden. Tenslotte massaspectrometrie, een analysetechniek die men gebruikt om bepaalde componenten te identificeren door middel van de traagheid van de ionen in een vacuüm. Men kan ook massaspectrometrie uitvoeren op basis van isotopendilutie door te kijken naar de isotopenverhoudingen.

Ik heb mijn stage gelopen bij het analytische labo van SGS in de haven van Antwerpen. Tijdens deze drie weken heb ik mij wel geamuseerd, de collega's waren zeer vriendelijk en behulpzaam. Ik heb een validatieproject mogen doen waarbij alles vrij goed verliep na de eerste week.

Tenslotte wil ik de volgende personen bedanken: Hilde Aerts voor het geven van feedback over de onderdelen in mijn GIP doorheen het jaar. Sven Herremans voor het geven van de kans om stage te mogen doen bij SGS in de Antwerpse haven. Ruth Dockx voor het helpen van het ontwerpen van bepaalde onderdelen in mijn GIP. Liesbet Jansen voor het helpen voor het ontwerpen van mijn abstract in het Engels. En tenslotte Caroline Beyens voor het helpen met het ontwerpen van mijn stageverslag in het Frans.

Abstract

The analysis of samples are critical to ensure that everything are abiding to strict standards set for safety reasons in our society. One part of this is the analysis of a variety of samples from all corners, for example: food, environment, etc. Most companies would use a variety of analytical techniques to get precise data. As part of my graduation project I have been assigned four different analytical techniques mainly used for dioxin analysis. All four topics are discussed in a chronological order of the analytical process in my theoretical paper. The sample first need to be prepared by using a leaching technique such as a Soxhlet extraction to remove unwanted compounds that could affect the analysis. The prepared sample will go through a gas chromatograph for quantitative analysis. Afterwards the sample goes through a mass spectrometer to identify the compounds in the sample with the use of the principle of isotope dilution.

Keywords: Soxhlet Extraction, Gas Chromatography, Mass Spectrometry, Isotope Dilution, GC, MS

Inhoud

1. Theoretisch gedeelte.....	6
1.1. SGS.....	6
1.2. Soxhlet-extractie	7
1.2.1. Definitie van extractie	7
1.2.2. Extractie uit een vaste stof (vloeistof/vast extractie)	7
1.2.3. Factoren die de extractie kunnen beïnvloeden.....	7
1.2.4. Apparatuur voor een vast/vloeistof extractie	8
1.2.5. Soorten soxhlet-extracties	9
1.3. Gaschromatografie (GC)	11
1.3.1. Definitie van chromatografie	11
1.3.2. Principe van gaschromatografie.....	11
1.3.3. Instrumentatie.....	12
1.3.4. Voor- en nadelen van gaschromatografie	16
1.3.5. Toepassingen van gaschromatografie	16
1.4. Massaspectrometrie (MS)	17
1.4.1. Instrumentatie.....	17
1.5. Isotopendilutie (ID).....	21
1.5. Bibliografie.....	23
1.5.1. Geraadpleegde bronnen	23
1.5.2 Afbeeldingen	24
2. Brieven en teksten.....	25
2.1. Stageaanvraag	26
2.2. Mails	27
2.3. Sollicitatiebrief.....	30
2.4. Curriculum Vitae.....	31
2.5. Rapport de stage	33
3. Overzicht agenda.....	34
4. stageverslag.....	40
4.1. Stageplaats SGS Belgium NV - Afdeling metaalanalyses	41
4.2. Cold vapor atomic absorption spectroscopy (CV-AAS)	42
4.3. Validatie (Experimenteel).....	45
4.4. Besluit	54
4.5. Reflectie.....	55
4.6. Bibliografie.....	55
4.7. Slotwoord	56

DEEL 1 – Theoretisch gedeelte

Soxhlet-extractie

Gaschromatografie (GC)

Massaspectrometrie (MS)

Isotopendiluite (ID)

1. Theoretisch gedeelte

1.1. SGS

SGS is een chemisch bedrijf dat hedendaags wereldwijd bekend is voor hun verleende diensten. Het specialiseert zich in het testen en het keuren van goederen en processen en het certificeren van goederen en bedrijven. De naam “SGS” is een afkorting voor de oorspronkelijke naam “Société Générale de Surveillance”. Deze naam wordt niet meer gebruikt, internationaal wordt het bedrijf aangeduid met de naam SGS S.A. Hun slagzin is “When you need to be sure”.

SGS werd in 1978 opgericht voor het controleren van graanvoorraden op volume en kwaliteit. Daarna is hun hoofdkantoor gevestigd in Genève in Zwitserland met als CEO Frankie Ng sinds 2015 tot de dag vandaag.

Het bedrijfsprofiel van SGS is wereldleider zijn op het gebied van inspectie, controle, analyse en certificering. Ze staan bekend als de global benchmark voor kwaliteit en integriteit. SGS onderhoudt wereldwijd een netwerk van ca. 2600 kantoren en laboratoria met meer dan 93.000 werknemers.

Hun kerndiensten kunnen in vier categorieën worden onderscheiden:

- Inspectie
- Analyse
- Certificering
- Controle

Hun visie is het streven om de meest concurrente en productieve dienstverlener ter wereld te zijn. Hun kerncompetenties in inspectie, controle, analyse en certificering worden voortdurend verbeterd om de beste te zijn en te blijven, wat de kern is van hun organisatie. Men kiest uitsluitend die markten waar de concurrentie in hun voordeel is en zo ongeëvenaarde diensten kunnen leveren aan alle klanten over de hele wereld.

De kernwaarden van SGS zijn passie, integriteit, ondernemerschap en innovatieve geest. Deze waarden vormen de leidraad bij alles wat ze doen en vormen het fundament waarop deze organisatie is opgebouwd.

SGS in België heeft een landelijke dekking met 15 locaties en heeft haar hoofdkantoor in Antwerpen. In België is SGS historisch gegroeid vanuit haar traditionele activiteiten in de controle van petrochemische producten, landbouwproducten en minerale producten. Vandaag de dag worden diensten aangeboden in bijna alle relevante industrieën. Mede dankzij een uitzonderlijke ligging nabij de belangrijkste havens in Antwerpen, Zeebrugge en Gent, is SGS uitgegroeid tot expert op het gebied van inspectie, controle, analyse en certificering.



fig 1.1. Logo van SGS

1.2. Soxhlet-extractie

1.2.1. Definitie van extractie

Extractie is een scheidingstechniek voor een mengsel, door gebruik te maken van een solvent (extractiemiddel) waarin één van de componenten (de te extraheren stof) van het mengsel oplosbaar is en de anderen slecht of helemaal niet oplossen.

1.2.2. Extractie uit een vaste stof (vloeistof/vast extractie)

Vloeistof/vast extractie is een bewerking waarbij een fijn verdeelde vaste stof in contact gebracht wordt met een solvent. Hierdoor lossen één of meer van de componenten van de vaste stof op in het solvent.

Voorbeelden hiervan zijn:

- Onttrekken van suiker uit suikerbieten
- Het winnen van olie uit noten
- Het verkrijgen van etherische oliën uit zaden, kruiden en vruchten
- Het zetten van koffie

Vast/Vloeistof extractie is de oudste soort extractietechniek voor de monstervoorbereiding vanuit monsters in een vaste toestand. Het wordt gebruikt om de componenten te extraheren die van interesse zijn voor verdere analyse en om storende componenten te scheiden die de analyse kunnen beïnvloeden.

1.2.3. Factoren die de extractie kunnen beïnvloeden

Er zijn bepaalde factoren die vloeistof/vast extractie zullen beïnvloeden, zoals:

- De concentratie van de oplossing
- De temperatuur
- Het aantal gebroken celwanden

1.2.3.1. Concentratie van de oplossing

Hier maakt men onderscheid tussen die processen waar men te maken heeft met een beperkte oplosbaarheid en deze waar de op te lossen stoffen en het solvent in alle verhoudingen met elkaar mengbaar zijn.

In het eerste geval moet men de hoeveelheid solvent of extractiemiddel voldoende groot nemen om verzadiging van het extractiemiddel te vermijden. Er moet tevens voldoende beweging in het mengsel gehouden worden om verzadiging rondom de vaste matrix te vermijden.

In het tweede geval zal de viscositeit van de extractiefase een rol spelen, omdat een verhoging van de concentratie een verhoging van de viscositeit van de extractiefase tot gevolg heeft. Dit kan problemen geven wanneer er meer extractfase aan de vaste stof blijft kleven dan dat er geëxtraheerd wordt, wat leidt tot een rendementsverlies.

1.2.3.2. *Temperatuur*

Een verhoging van de temperatuur heeft meestal een gunstig effect op de extractiesnelheid:

- De oplosbaarheid van de te extraheren stof neemt toe;
- De ontmenging van beide vloeistoflagen verloopt sneller doordat de viscositeit verlaagt.

De maximale temperatuur is echter beperkt door:

- Het kookpunt van het extractiemiddel
- De mogelijke thermolabiliteit van het extract

1.2.3.3. *Aantal gebroken celwanden*

Bij de zuivere extracties is de hoeveelheid gebroken celwanden een maat voor de extraheerbaarheid van de te extraheren stof, omdat het solvent zeer snel de te extraheren stof kan oplossen wanneer deze vrij bereikbaar is. Eens alle vrije te extraheren stof opgelost is, wordt de extractiesnelheid beperkt door de diffusiesnelheid, wat steeds een trager proces is.

Bij extractie door diffusie gaat men de celwanden intact houden waardoor de te extraheren stof geforceerd wordt om door de celwand te dringen om in het solvent te kunnen oplossen. Doordat men de celwanden intact houden krijgt men wel een zuiverder extract maar duurt de extractie wel langer.

1.2.4. *Apparatuur voor een vast/vloeistof extractie*

Om een voldoende hoog rendement te halen moet de vaste stof vooraf fijngemalen worden. Hierdoor vergroot het contactoppervlak met het extractiemiddel waardoor de oplosbare stoffen gemakkelijker kunnen overgaan van de vaste naar de vloeibare fase.

Bij iedere extractie stelt zich een evenwicht in tussen de vaste stof en de vloeistof. Dit evenwicht wordt bereikt zodra de verhouding van de concentratie van de geëxtraheerde stof in de vloeistof en de vaste stof een bepaalde waarde bereikt. Dit impliceert dat na de eerste extractie niet alle te extraheren stof uit de vaste fase verwijderd is. Daarom moet er meerdere malen na elkaar geëxtraheerd worden.

In een labo maakt men hiervoor meestal gebruik van een soxhletapparaat.

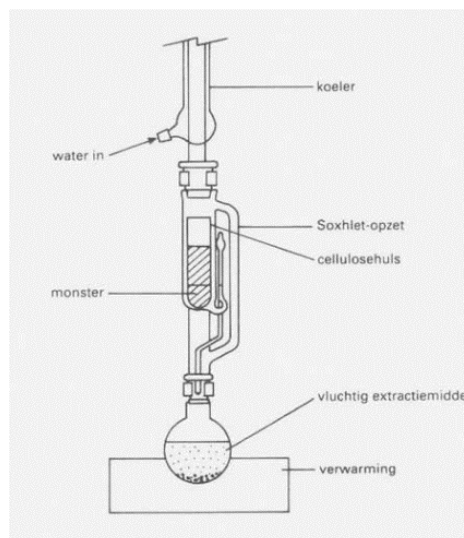


fig. 2.1: Soxhletapparaat

1.2.5. Soorten soxhlet-extracties

In een labo maakt men het meest gebruik van een soxhletapparaat. Maar in het dagelijks leven zijn er verschillende soorten soxhletapparaten die ongeveer hetzelfde principe volgen maar anders verschillen. Om bepaalde extracties uit te voeren waarbij dat de stoffen moeilijk geëxtraheerd kunnen worden met een conventionele soxhlet-extractie maakt men gebruik van andere soorten soxhlet-extracties.

1.2.5.1. Conventionele soxhlet-extractie

Conventionele soxhlet-extractie blijft als één van de meest gebruikte relevante technieken in het milieu extractieveld. Deze bewering is ondersteund door het dubbel gebruik van conventionele soxhlet-extractie: Als een extractiestap in een gegeven methode en/of een goede voorbeeld voor het vergelijken van nieuwe extractiealternatieven.

In conventionele soxhlet-extractie word het monster in een papieren huls gebracht en is tijdens de extractie meermaals gevuld met gecondenseerd zuiver solvent die vooraf gekookt werd in de kolf onderaan en wordt gecondenseerd in een koeler boven het soxhlettussenstuk. Wanneer de vloeistof in het tussenstuk een bepaalde niveau overschrijdt wordt het solvent met het extract afgevoerd terug in de kolf onderaan door middel van een sifoon. In de kolf zit dan het solvent met het extract, maar enkel het solvent zal terug verdampen waardoor het extract in de kolf blijft tijdens het proces. Omdat het extract dan in de kolf blijft kan men het proces meerdere keren herhalen met hetzelfde solvent tot men een volledige extractie heeft bekomen.

Het proces is een hybride continu-discontinu techniek. Het proces werkt stapsgewijs waardoor men de opstelling kan beschouwen als een batch systeem; Omdat het solvent meerdere keren in contact komt met de vloeistof heeft het systeem een continu karakter. Op **Figuur 2.1** zie je de opstelling van een conventionele soxhlet-extractie. Zoals je kunt zien, is soxhlet-extractie een zeer gemakkelijke techniek. De simpliciteit zorgt ervoor dat de procedures voor andere monsters zeer gelijkaardig zijn.

Voordelen van conventionele soxhlet-extractie:

- Het monster wordt meermaals in contact gebracht met zuivere porties van het solvent waardoor men een betere extractie bekomt
- De temperatuur in het systeem blijft relatief hoog doordat er warmte wordt aangevoerd naar de kolf ook wat overdraagt naar de rest van de opstelling
- Geen filtratie is nodig na de extractie
- De opstelling is vrij goedkoop
- Bedienen van het apparaat is zeer eenvoudig
- Het is non-matrix afhankelijk

Nadelen van conventionele soxhlet-extractie:

- Het extractieproces duurt lang
- Grote volumes solvent zijn nodig
- Monsters zijn meestal geëxtraheerd op het kookpunt van het solvent voor een lange tijd waardoor dat de mogelijkheid bestaat van thermische ontleding van het extract wanneer thermolabiele stoffen zijn betrokken
- De opstelling is niet in staat om agitatie toe te passen, als gevolg het proces kan beïnvloeden
- Doordat er grote volumes solvent gebruikt wordt, is verdamping na de extractie nodig
- Deze techniek is beperkt tot selectiviteit van het solvent en is niet gemakkelijk om te automatiseren

Door deze voordelen en nadelen geassocieerd met Soxhlet-extractie, heeft een groep van ontwikkelaars geprobeerd om het soxhletapparaat te verbeteren door de opstelling te veranderen of het proces. Andere veranderingen waren gericht op het ontwikkelen van speciale applicaties die niet mogelijk zijn met conventionele soxhlet-extractie.

1.2.5.2. Hoge druk soxhlet-extractie

Soxhlet-extractie onder een hoge druk kan mogelijk gemaakt worden door de extractor in een autoclaaf te gebruiken of door het gebruik te maken van een commerciële superkritieke vloeistof-Soxhlet-extractors. De bijzonderheid van hoge druk Soxhlet-extractie is dat de extracten niet in een superkritieke conditie voorkomen. Superkritieke vloeistoffen zijn vloeistoffen waarin men geen onderscheid kan maken tussen de vloeistoffase en de gasfase.

Voorbeelden hiervan zijn solventen met een lage kookpunt onder normale druk en kamertemperatuur. De ontwikkeling van de Soxhlet-extractie onder druk zou de tijd nodig om te extraheren verkorten en het hoeveelheid solvent nodig ook verminderen.

Soxhlet-extractie onder druk wordt dagelijks gebruikt om organochloride pesticiden en polychloorbifenylyls (PCBs) te isoleren.

Het nadeel van deze extractiemethode is dat het proces niet beïnvloed mag worden door zijn prestatie onder een hoge druk, waardoor het systeem complexer is en de extractors minder robuust maken.



Fig. 2.2: Soxtec™ system HT 1043 extractie-unit

1.3. Gaschromatografie (GC)

1.3.1. Definitie van chromatografie

Chromatografie is een scheidingstechniek. Een chromatografisch systeem bestaat uit twee-niet-mengbare fasen. Één van de fasen, de mobiele fase, beweegt langs een stilstaande fase, de stationaire fase. In de mobiele fase van dit systeem wordt een mengsel van stoffen gebracht. Als de componenten in het monster zich verschillend over beide fasen verdelen worden ze gescheiden. Een component die zich vaker in de stationaire fase bevindt zal minder snel getransporteerd worden en achterblijven. Een component die zich minder vaak in de stationaire fase bevindt, zal sneller getransporteerd worden. Als dit proces lang genoeg gebeurt, ontstaat een serie van zones van zuivere monstercomponenten die elk met een eigen snelheid migreren.

De scheiding is dus gebaseerd op het verschil in snelheid waarmee componenten van een mengsel migreren doorheen de stationaire fase onder invloed van de mobiele fase.

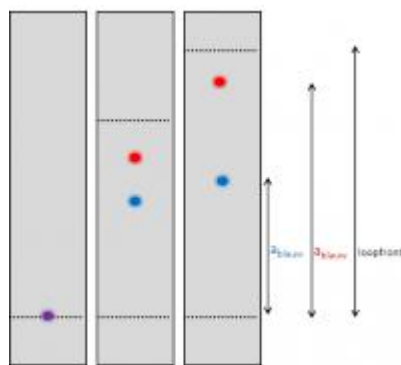


Fig:3.1 : schematische voorstelling van chromatografie

1.3.2. Principe van gaschromatografie

Het principe van gaschromatografie is berust op de selectieve verdeling van componenten tussen de stationaire fase en de gasvormige mobiele fase.

Deze analysetechniek wordt gebruikt voor componenten die vluchtig zijn bij werkteemperatuur. De componenten moeten bij deze temperatuur vervluchtigen zonder te gaan ontleden in andere stoffen.

De stationaire fase is bij GSC een vaste stof of een dunne laagje vloeistof gecoat op de kolom met een hoge kookpunt bij GLC. In de praktijk wordt meestal een vloeibare stationaire fase gebruikt, enkel in speciale gevallen gebruikt men een vaste stationaire fase. Door het inert karakter van de mobiele fase (draaggas) is de keuze van de stationaire fase belangrijk om een juiste analyse uit te voeren.

Het draaggas (mobiele fase) stroomt continu met een constante geregelde debiet door de kolom met behulp van een regelaar. Het monster wordt in de gaschromatograaf geïnjecteerd en verdampt onmiddellijk. Het verdampte monster wordt met behulp van het draaggas door de kolom getransporteerd. Om condensatie van het monster te

vermijden worden de kolom, het injectieblok en de detector zijn gethermostatiseerd op een voldoende hoge temperatuur.

In de kolom vindt de scheiding plaats van het monster naar diverse componenten. Een component die goed oplost in de stationaire fase gaat minder snel door de kolom en doet er langer over dan een component die slecht oplost in de stationaire fase en er sneller over doet. Er wordt een detector geplaatst op het einde van de kolom die een elektrisch signaal produceert dat evenredig is met de hoeveelheid component dat passeert.

Kenmerkend voor gaschromatografie is de hoge analysesnelheid, het hoge oplossend vermogen en de nauwkeurigheid om een goede kwantitatieve analyse te bekomen. Door een massaspectrometer aan een GLC te koppelen kan men de componenten in zeer kleine hoeveelheden in het monster identificeren. Gaschromatografie is een van de belangrijkste scheidingstechnieken en wordt ook het meest gebruikt. Tot zover is het belang van HPLC snel toegenomen. Beide methoden vullen elkaar aan tot een krachtig en universeel scheidingsinstrumentarium.

1.3.3. Instrumentatie

Instrumentatie in gaschromatografie is continue geëvolueerd sinds de introductie van de eerste commerciële systemen in 1954.

De werking van een gaschromatograaf werkt als volgt. Een inert draaggas (bv. Helium) beweegt continu van een grote gascilinder naar het injectiepoort, de kolom en de detector. Het debiet van het draaggas is voorzichtig geregeld om de retentietijd (de tijd die nodig is om een component te elueren) reproduceerbaar te houden en om de detector drift minimaal te houden. Het monster wordt geïnjecteerd in het verwarmde injectiepoort waar het monster verdampt en waar het vervoerd wordt naar de kolom. Meestal is het een capillaire kolom van 15 tot 30m lang, met een zeer dunne laagje vloeibare stationaire fase. Na de scheiding in de kolom gaat het monster door de detector. Dit apparaat meet de kwantiteit van het monster en zet dit om in een stroomsignaal die naar een computer gaat, die het signaal omvormt naar een leesbare chromatogram.

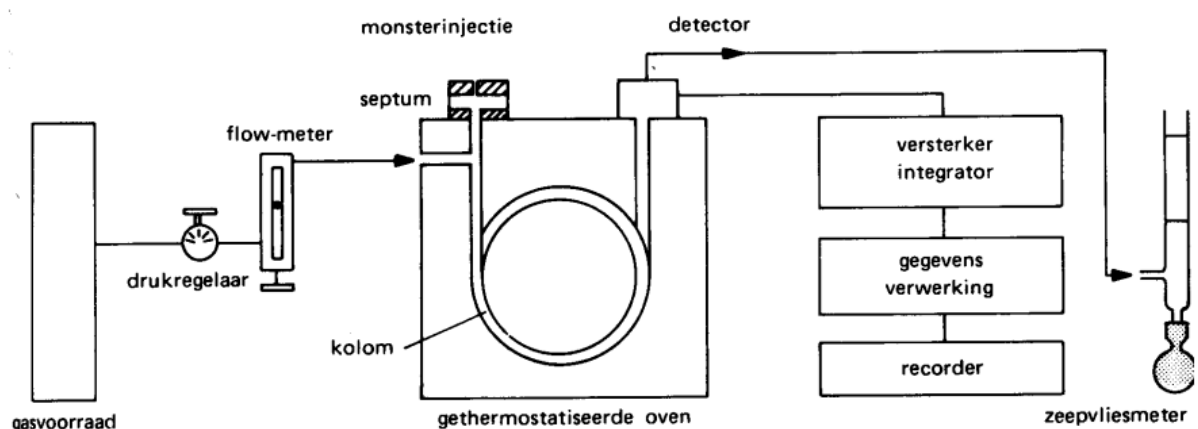


Fig 3.2: schematische voorstelling van een gaschromatograaf

1.3.3.1. Draaggas

De algemene functie van het draaggas is om het monster door de kolom te vervoeren. Het is de mobiele fase en is inert en reageert chemisch niet met het monster.

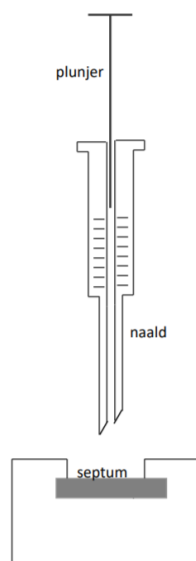
Een tweede reden is om een geschikte matrix te vormen zodat de detector de componenten in het monster kan meten.

Het draaggas dat men gebruikt moet eerst zeer zuiver zijn voor een goede gebruik van de gaschromatograaf. Als er verontreinigingen aanwezig zijn in het draaggas kunnen ze de analyse negatief beïnvloeden. De gaschromatograaf moet ook lekdicht zijn om te vermijden dat externe verontreinigingen kunnen binnendringen door diffusie.

Er worden bepaalde filters gebruikt om het draaggas te zuiveren om te voorkomen dat er verontreinigingen in het chromatografisch systeem komen en de analyse kan beïnvloeden.

Bij de keuze van het draaggas spelen er verschillende factoren een rol: de viscositeit, diffusiecoëfficiënt en de soort detector men gebruikt in de gaschromatograaf. Bij een lange gepakte kolom zal er een grote weerstand zijn en vereist het een draaggas met een lage viscositeit. De diffusiecoëfficiënt van de component is afhankelijk van de massa van de component. De detector is meestal doorslaggevend voor de keuze van het draaggas.

1.3.3.2. Monsterinjectie



Voor de injectie van vloeistoffen hebben we enkel een volume nodig van enkele microliters omdat de vloeistoffen gaan uitzetten bij verdamping en bij te grote volumes kunnen we te brede pieken krijgen. Een injectiespuit is de meest universele manier voor het injecteren van vloeistoffen. De meest gebruikte volumes voor vloeistoffen zijn 1, 5, 10 microliters. Voor vaste stoffen moet men eerst de vaste stof oplossen in een bepaald solvent om daarna in de gaschromatograaf geïnjecteerd kan worden. Naast een manuele injectie zijn er ook autosamplers die men kan toevoegen aan de gaschromatograaf waardoor de injecties automatisch gebeuren.

Fig 3.3: schematische voorstelling van een injectiepoort.

1.3.3.3. De kolom

Er worden twee soorten kolommen gebruikt bij gaschromatografie: de gepakte kolom en de capillaire kolom.

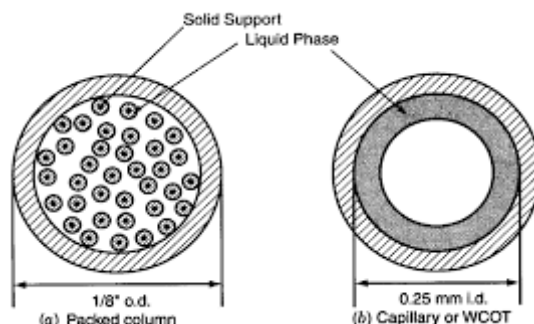


Fig 3.4: Schematische voorstelling van een gepakte en een capillaire kolom.

Hedendaags gaat men liever een capillaire kolom gebruiken tegenover een gepakte kolom omdat de een capillaire kolom een betere scheiding geeft.

De gepakte kolom is uitwendig gemaakt uit roestvrij staal of uit glas met een inwendige diameter van 2-6mm en kan een lengte hebben van 2-4m. Men gebruikt wel eens bredere en langere kolommen voor preparatieve doeleinden. De kolom is gevuld met kleine bolletjes poreus materiaal die de stationaire fase bevatten bij het chromatografisch proces. Een homogene stapeling zorgt ervoor dat de kolom een hoge efficiëntie bevat.

Capillaire kolommen zijn simpele chromatografische kolommen die niet gevuld zijn met pakkingsmateriaal. In de plaats daarvan wordt er een dun laagje vloeibare fase aangebracht aan de binnenkant van de kolom. Hierdoor gaat de weerstand kleiner zijn voor het draaggas. Hierdoor kunnen grote lengtes tot 100 meter mogelijk zijn. Deze lange lengtes permitteren zeer efficiënte scheidingen van complexe mengsels.

Voor gebruik gaat men de kolom conditioneren. Men laat de nieuwe kolom enkele uren elueren bij een temperatuur die minstens 30°C boven de werkteemperatuur is. Hierdoor zullen de aanwezige verontreinigingen loskomen van de kolom en kunnen dan verwijderd worden. Ook wat stationaire fase zal verdampen en/of ontleden (bleeding), dus deze handelingen mogen niet te lang uitgevoerd worden. Tijdens het conditioneren mag de detector niet mee verontreinigd worden.

1.3.3.4. Detector

Detectoren detecteren componenten die de detector passeert en geven de gegevens weer in de vorm van een chromatogram. De signalen van de detector zijn proportioneel met de hoeveelheid van elke analyt waardoor het mogelijk is om kwalitatieve als kwantitatieve analyses uit te voeren. Voor kwalitatieve analyses gaat men kijken naar de retentietijd van de piek en voor kwantitatieve analyses gaat men kijken naar de oppervlakte van de piek

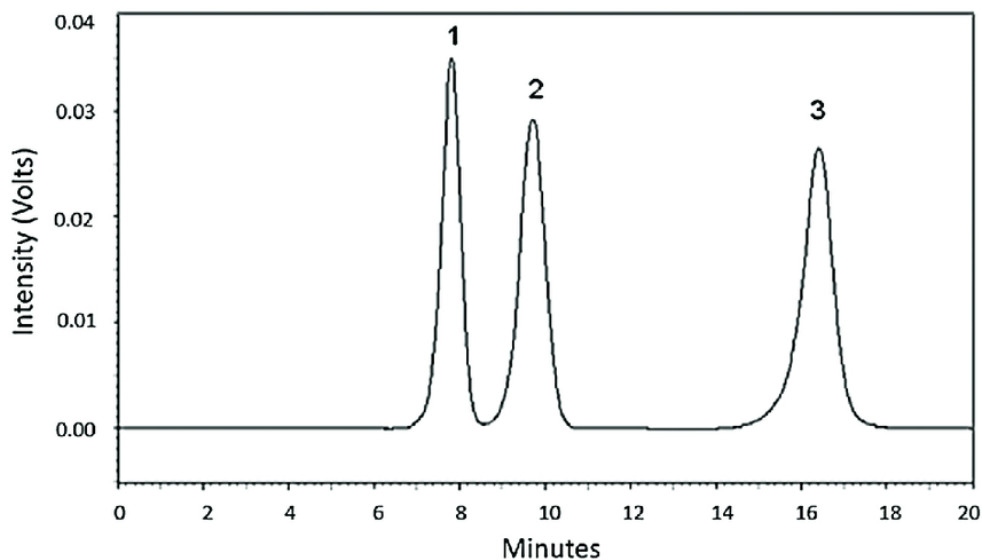


Fig 3.5: Chromatogram

De meest gebruikte detector is de vlamionisatiedetector (FID), andere detectoren zijn de TCD-detector en de Elektronenvangstdetector of ECD-detector. De vlamionisatiedetector (FID) werkt doordat er waterstof verbrand wordt met lucht of met zuurstofgas waardoor er een vlam brandt in de detector. De component komt bij het verlaten van de kolom in contact met de vlam en gaat ionen vormen. Als er veel koolstofverbindingen verbranden gaan er ook meer ionen vormen. In de detector zijn er twee elektroden. De eerste is een cilinder die geplaatst is rondom de vlam. De tweede elektrode is gevormd door de brander zelf. Als er een component doorvloeit zal er een grotere stroom opleveren die versterkt en omgevormd wordt naar een leesbaar chromatogram. De vlamionisatiedetector wordt het meest gebruik bij gaschromatografie.

De TCD-detector of katharometer is een van de oudste detectoren die gebruikt wordt bij gaschromatografie. De detector is opgebouwd in twee kanalen. In het eerste kanaal vloeit er zuiver draaggas terwijl in het tweede kanaal het draaggas vloeit samen met het component die we willen detecteren. De detector maakt gebruik van de brug van Wheatstone die de weerstand meet van de draden in elk kanaal. Als er een component door de detector vloeit zal de brug uit balans geraken waardoor er een spanningsverschil ontstaat. Dit spanningsverschil gaat men omvormen naar een leesbare chromatogram.

De ECD-detector of elektronenvangstdetector werkt doordat er in de detector twee elektroden zijn waar er een potentiaalverschil is. In de detector is ook een radioactieve bron aanwezig die β -straling uitzendt. Om de detector optimaal te laten werken moet men een draaggas gebruiken dat een mengsel is van stikstofgas, methaan en argon. Het draaggas in de detector wordt geïoniseerd waardoor elektronen naar de anode gaan en produceren een achtergrondstroom. Als een component (halogeenalkaan) door de detector gaat zal het ervoor zorgen dat de stroom groter en geregistreerd kan worden naar een leesbare chromatogram. De ECD-detector is een selectieve detector en kan enkel gebruikt worden voor het detecteren van halogeenalkanen en stikstof.

1.3.4. Voor- en nadelen van gaschromatografie

Gaschromatografie heeft verschillende belangrijke voordelen:

- Snelle analyse, duurt enkele minuten
- Efficiënt, men kan met een hoge resolutie werken.
- Gevoelig, kan gemakkelijk waarden aangeven in ppm en soms zelfs in ppb
- Non-destructief waardoor het gemakkelijk is om meerdere instrumenten aan elkaar kan koppelen bv. een massaspectrometer
- Zeer accurate kwantitatieve analyse met een nauwkeurigheid van 1-5%
- Vereist enkel kleine monsters, meestal in de μL
- Betrouwbaar en relatief simpel

Ook heeft gaschromatografie enkele nadelen:

- Beperkt tot vluchtige monsters
- Niet geschikt voor thermolabiele stoffen
- Vrij moeilijk voor grote, voorbereide monsters
- Spectroscopie is vereist, meestal massaspectrometrie voor de bevestiging van het identiteit van een piek

Kort samengevat: voor de scheiding van vluchtige componenten, gaschromatografie is meestal de keuze omwille van de analysesnelheid, hoge resolutie en omdat het gemakkelijk is om het te gebruiken.

1.3.5. Toepassingen van gaschromatografie

Gaschromatografie kan in de eerste instantie als een scheidingstechniek gebruikt worden voor mengsels die vrij ingewikkeld zijn. HPLC is ook sterk op dit gebied maar gaschromatografie heeft een hogere resolutie vergeleken met HPLC dankzij het gebruik van capillaire kolommen.

De algemene toepassing van gaschromatografie is de analysemethode die kwalitatief als kwantitatief is. Bij kwantitatieve analyses gaat men baseren op de piekoppervlakte van de chromatogram omdat de resolutie bij GC groot is. Bij kwalitatieve analyses gaat men baseren op de retentietijden die typerend zijn voor elk component in het monster. GC is minder sterk op dit gebied dan bv. IR, NMR of MS. Hierdoor gaat men vaak gaschromatografie koppelen aan goede kwalitatieve methode zoals MS. Hierdoor gaat GC gebruikt worden als kwantitatieve doeleinden en als scheidingstechniek terwijl IR, NMR of MS zorgen voor de kwalitatieve gegevens.

1.4. Massaspectrometrie (MS)

Massaspectrometrie of MS in het kort is een analysetechniek dat gebruikt wordt voor de identificatie van componenten in een bepaalde monster. MS wordt meestal hedendaags gepaard met gaschromatografie waarbij GC voor de scheiding als de kwantitatieve analyse zorgt. Na GC gaat het component in de massaspectrometer waarin het geïoniseerd wordt tot kationen en versneld wordt om een traject te volgen tot een detector. Men krijgt een MS-spectrum (m/z) die men kan gebruiken om stoffen te identificeren.

1.4.1. Instrumentatie

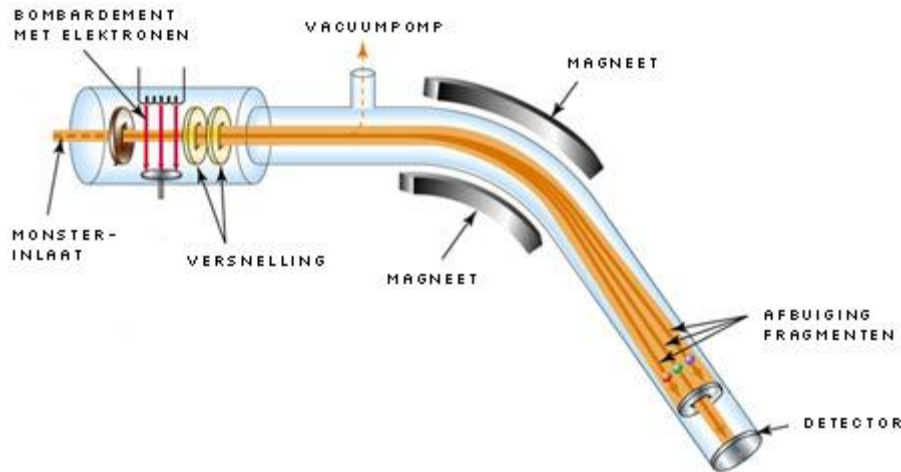


Fig 4.1 schematische voorstelling van een massaspectrometer.

1.4.1.1. Ionisatie

Het gasvormig component komt bij het intreden in de MS in contact met β -straling door middel van de aanwezigheid van een stralingsbron en wordt geïoniseerd tot kationen of radicalen. De kationen zullen de ionen zijn die dan verder door de massaspectrometer verplaatsen.

1.4.1.2. Versnelling

De gevormde kationen na ionisatie gaan door een elektrisch veld waardoor ze versneld worden om dan door de massa-analyzer tot bij de detector te geraken.

1.4.1.3. Massa-analyzers

Nadat de ionen zijn geïoniseerd en versneld moeten ze nu gescheiden worden. Deze scheiding gebeurt op basis van de verhouding van de massa en de lading van het ion, ofwel de m/z -verhouding. Er zijn verschillende types massa-analyzers met hun eigen resolutie en gevoeligheid.

De magnetische sector is een massa-analyzer die zich berust op de buigbaarheid van ionen in een magnetisch veld. De ionen die versneld zijn komen in het magnetisch veld terecht met een bepaalde snelheid. Deze ionen gaan dus afbuigen. De sterkte van de afbuiging is proportioneel met de massa waardoor ionen met een grotere massa moeilijker zullen afbuigen tegenover ionen met een kleine massa. Ook de lading van de ionen heeft invloed op het afbuigen.

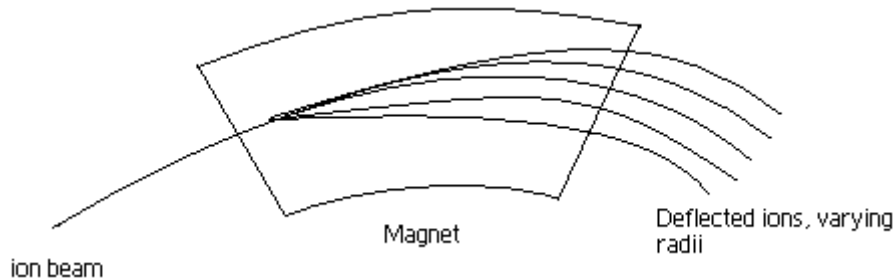


Fig 4.2: Magnetische sector

Een ander soort massa-analyzer is de time of flight analyzer (TOF). Deze massa-analyzer is een lange buis waarin de ionen versneld worden door een gekend potentiaal. De versnelde ionen variëren in snelheid waardoor het voor bepaalde ionen langer duurt om tot aan de detector te geraken. Het nadeel is dat deze massa-analyzer niet geschikt is voor ionen die dezelfde kinetische energie kunnen bevatten.

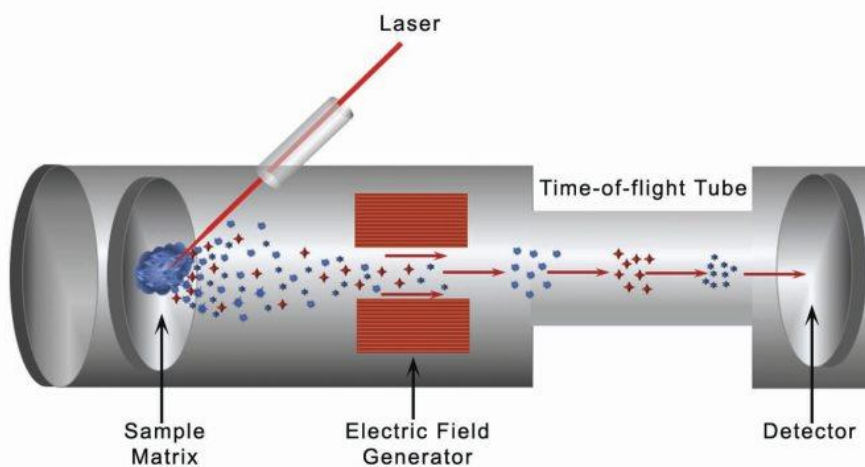


Fig 4.3: TOF analyzer

1.4.1.4. Detector

De detector is een onderdeel bij massaspectrometrie die de ionen moet kunnen detecteren en bij een detectie de waarden omzetten naar een leesbaar grafiek. Er zijn vier soorten detectoren die gebruikt worden en worden geselecteerd op bepaalde factoren. De factoren zijn het dynamisch bereik, de retentie van informatie in een bepaalde ruimte, ruis en dat de detector gepast is met de massa-analyzer.

De elektronenvermenigvuldiger is een detector waarbij metalen platen die dynoden genoemd worden in serie geschakeld. Deze dynoden versterken de stroom van de ionen met ongeveer 10^8 naar een meetbare stroom van elektronen. De energie waarmee een ion botst tegen een dynode zorgt ervoor dat de dynode elektronen afgeeft waardoor er een elektrische lading ontstaat. De elektronen gaan botsen met de andere dynoden tot bij de laatste waar de totale elektrische lading wordt gemeten als een potentiaal.

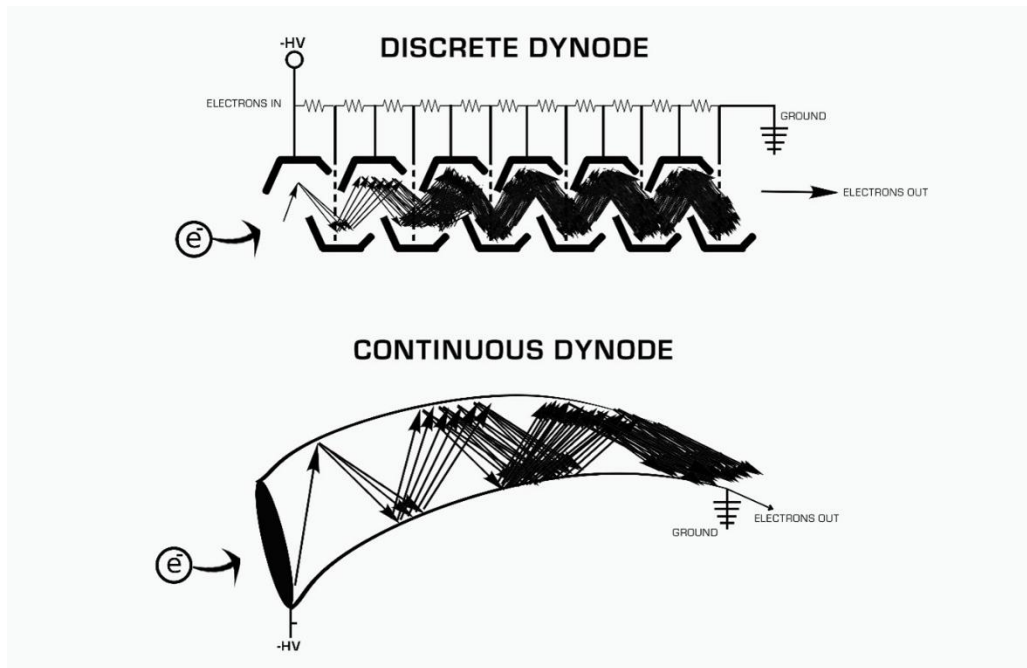


Fig: 4.5. Elektronenvermenigvuldiger

De Farady cup detector is relatief simpel en goedkoop. Het grote voordeel is dat ze de mogelijkheid hebben om grotere stroomsterkten van ionen te meten waarin de elektronenvermenigvuldiger moeilijkheden mee heeft. Het is opgebouwd uit een holle geleidbare elektrode die geaard is met een hoge weerstand ertussen. De ionen die de detector raken zorgen voor een elektronenstroom van de aarde naar de elektrode. Omdat er een weerstand tussen is, is het potentiaalverschil versterkt die men kan omzetten tot een leesbare grafiek.

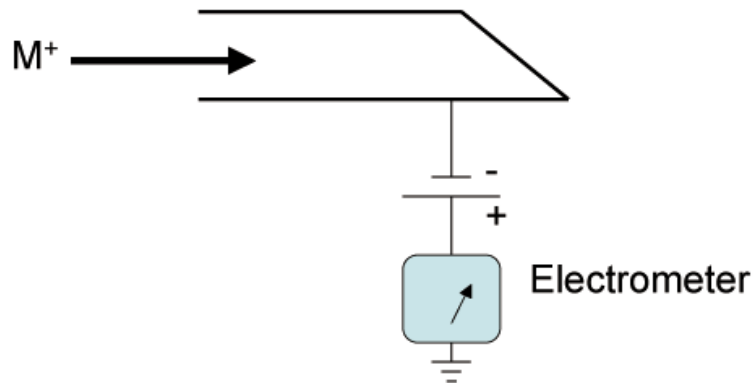


Fig: 4.6. Faraday cup

1.5. Isotopendilutie (ID)

Bij isotopendilutie gaat men het monster spiken met een gekende hoeveelheid isotoop van een bepaald element. Na het mengen van de spike en het monster kan men de isotopenverhouding berekenen van de spike zelf en die van het monster. Eens men de verhoudingen kent kan men de elementconcentratie berekenen met de onderstaande formules.

Indien er geen spectrale interferentie optreedt worden de isotopen met een lage natuurlijke abundantie (spike-isotoop) geselecteerd voor de isotopenverhoudingen. Het isotoop in het monster met de meeste abundantie wordt gebruikt als een referentie-isotoop.

1. De isotopenverhouding in het oorspronkelijk monster

$$R_s = \frac{\Gamma_s^A}{\Gamma_s^{A'}}$$

2. De isotopenverhouding in de spike

$$R_{sp} = \frac{\Gamma_{sp}^A}{\Gamma_{sp}^{A'}}$$

3. De isotopenverhouding in het mengsel

$$R_m = \frac{\Gamma_m^A}{\Gamma_m^{A'}} = \frac{N_s * \Gamma_s^A}{N_s * \Gamma_s^{A'}} + \frac{N_{sp} * \Gamma_{sp}^A}{N_{sp} * \Gamma_{sp}^{A'}}$$

Waarbij: Γ_s , Γ_{sp} , Γ_m = de abundanties van de betrokken isotoop in respectievelijk monster, spike en mengsel

N_s , N_{sp} = het aantal aanwezige atomen van het te bepalen element zijn in respectievelijk het monster en de spike.

Uit deze laatste vergelijking kan afgeleid worden dat:

$$N_s = N_{sp} * \frac{\Gamma_{sp}^A - R_m * \Gamma_{sp}^{A'}}{R_m * \Gamma_s^{A'} - \Gamma_s^A}$$

$$N_s = N_{sp} * \frac{\Gamma_{sp}^{A'}(R_{sp} - R_m)}{\Gamma_s^{A'}(R_m - R_s)}$$

Na transformatie van de vergelijking op de vorige bladzijde kan de concentratie van het element (in mg/kg) afgeleid worden uit:

$$C_s = \frac{M}{N_A * W_s} * 10^6 * N_{sp} \frac{\Gamma_{sp}^A - R_m * \Gamma_{sp}^{A'}}{R_m * \Gamma_s^{A'} - \Gamma_s^A}$$

Waarbij:

M = molaire massa (g/mol)

N_A = getal van Avogadro (6,022045*10²³/mol)

W_s = monstermassa(g)

Isotopendilutie werd reeds met succes toegepast voor de bepaling van de vluchtige elementen Cd en Se in een aantal CRMs van biologische en milieuoorsprong voor middel van solid sampling ETV-ICPMS.

Indien alle isotopenverhoudingen onder identieke ICPMS condities gemeten worden, worden ze ook in gelijke mate beïnvloed door massadiscriminatie-effecten en compenseren de afwijkingen elkaar die ontstaan. De gemeten isotopenverhoudingen die aangewend worden voor de bepaling van elementconcentraties via ID-ICPMS dienen dan ook niet gecorrigeerd te worden voor massadiscriminatie. Dit alles geldt echter enkel op voorwaarde dat de matrix geen belangrijke invloed uitoefent op de massadiscriminatie.

Één van de belangrijkste voordelen van isotopendilutie is dat er een isotopische uitwisseling tussen spike en monster heeft plaatsgevonden, alle verdere stappen (bijvoorbeeld chemische scheidingen) niet meer kwantitatief hoeven te gebeuren. Bovendien resulteren wijzigingen in instrumentgevoeligheid niet in fouten. Dit alles leidt tot een uitstekende accuraatheid en precisie voor elementbepalingen van monsters via IDMS.

1.5. Bibliografie

1.5.1. Geraadpleegde bronnen

Aerts, H. (2020). Chromatografie. In *Cursus analytische chemie 6TCH* (p. 213–284).

Castro, L. & Ayuso, G. (2000). Soxhlet Extraction. *Environmental applications*, 3, p. 2701-2709.

Castro, L. & Ayuso, G. (1998). Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative feature. *Analytica Chimica Acta*, 369, p. 1-10.

Vervoort, R. (2020). Thermische scheidingstechnieken. In *Cursus chemische technologie 5TCH* (p. 64- 84)

McMahon, G. (2021, 4 mei). Types of Ion Detector for Mass Spectrometry. *technologynetworks.com*. Geraadpleegd op 16 februari 2022, van <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/types-of-ion-detector-for-mass-spectrometry-347890>

McNair, H. & Miller, J. (1998). *Basic Gas Chromatography*. Canada: John Wiley & Sons Inc.

Haeck, A. (2013). Massaspectrometrie. In *Validatie van een analytische methode gebruik makend van hoge-resolutie massaspectrometrie voor het meten van geneesmiddelenresidu's in afvalwater* (p. 12–20).

Glish, G. & Vachet, R. (2003). THE BASICS OF MASS SPECTROMETRY IN THE TWENTYFIRST CENTURY. *Drug discovery*, 2, p. 140-150.

Gelaude, I. (2003). Isotopendilutie-massaspectrometrie (IDMS). In *Bepaling van totaal kwik en kwikspecies in milieu- en biologische monsters* (p. 210–215).

Balcaen, L. (2005). 3.3. BEPALING VAN Fe IN AgNO₃-OPLOSSINGEN. In *Bulk- en puntanalyse van materialen uit de beeldvormende industrie via ICP-massaspectrometrie* (pp. 82–94).

SGS. (z.d.). SGS in het kort. *SGS.be*. Geraadpleegd op 5 januari 2022, van <https://www.sgs.be/nl/our-company/about-sgs/sgs-in-brief>

1.5.2 Afbeeldingen

1.1 SGS logo. (z.d.). [Afbeelding]. <https://www.sgs.be/img/sgs-logo.png>

2.1 Eersels, K. (2009). Schematische opstelling Soxhlet procedure [Afbeelding].
<https://www.researchgate.net/profile/Kasper-Eersels/publication/280227820/figure/fig3/AS:391417487740941@1470332609790/Figuur-4-Schematische-opstelling-Soxhlet-procedure.png>

2.2 Tecator Soxtec System HT 1043 extractie unit. (z.d.). [Afbeelding].
https://www.geminibv.nl/wp-content/uploads/2019/03/4018-soxtect-systeem-ht-1-gem_0399-scaled.jpg

3.2 Aerts, H. (2020). schematische voorstelling van een gaschromatograaf [Afbeelding]. In *Cursus analytische chemie 6TCH* (pp. 213–284).

3.3 Aerts, H. (2020). schematische voorstelling van een injectiepoort [Afbeelding]. In *Cursus analytische chemie 6TCH* (pp. 213–284).

3.4 [Afbeelding]. (z.d.). <https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcRIGZ1Kng5M9D1Evcr1NV4R9BiDGe6YYwWn3w&usqp=C AU>

3.5 Chromatogram of sugars 10 g/L. (2020, februari). [Afbeelding]. www.researchgate.net.
<https://www.researchgate.net/publication/339396184/figure/fig2/AS:860826969858048@1582248551278/Chromatogram-of-sugars-10-g-L-and-retention-times-1-sucrose-78-min-2-glucose-97.png>

4.1 [Afbeelding]. (z.d.). <https://www.aljevragen.nl/images/sk/massaspectrometrie-02.jpg>

4.2 [Afbeelding]. (z.d.).
https://files.mtstatic.com/site_4334/266/0?Expires=1645134231&Signature=fix7JlIEPyqcq5tQ8MYgOOQg7oG8833a0sQB22-2YAetMtRlXXUmqTS3urLy4-sujwyKlZUwStf67jstKz5ZmfhuXIP-MfW3Hbm68F3u5NeYPk-2oI7-KQyoK7ICAoMjXieXnVEWRHdGq9Avk17gKPXb-bKtMeall~IqyO9HelPM_&Key-Pair-Id=APKAJ5Y6AV4GI7A555NA

4.3 MALDI MS analysis, with an axial ToF detector. (z.d.). [Afbeelding].
https://www.newport.com/mam/celum/celum_assets/Figure_262-Photonics_Handbook_800w.jpg

4.4 Nikob7. (z.d.). Electron mulitplier (EM) [Afbeelding].
<https://cdn.technologynetworks.com/tn/images/body/massdetectorsfig11618908580846.jpg>

4.5 Murray, K. (z.d.). Faraday Cup (FC) [Afbeelding].
<https://cdn.technologynetworks.com/tn/images/body/massdetectorsfig21618908612433.png>

DEEL 2 – Brieven en teksten

2.1. Stageaanvraag

Yanneck Braspenninckx

10/06/2021

's Boschstraat 33A1

2320 HOOGSTRAATEN

16/02/2004

+32 456 40 18 24

yanneck.braspenninckx@vitohoogstraten.be

SGS

Dhr. Sven Herremans

Polderdijkweg 16 (Haven 407)

2030 ANTWERPEN

Stageaanvraag 14/3/2022 t/m 1/4/2022

Geachte heer

Mijn naam is Yanneck Braspenninckx en ik ben een leerling van het vijfde jaar chemie in het technisch onderwijs in VITO Hoogstraten.

Volgend schooljaar zit ik in het zesde jaar chemie en moet ik een geïntegreerde proef afleggen (GIP) waarbij een stage van drie weken is inbegrepen. De stage is in een chemisch labo en verloopt van maandag 14 maart 2022 tot en met vrijdag 1 april 2022. Heef u misschien een plaatsje vrij voor een stageleerling tijdens die periode?

Zou het mogelijk zijn om te kunnen antwoorden voor 30 juni 2021? U kunt mij bereiken via het bovenstaand e-mailadres met een kopie naar griet.boeye@vitohoogstraten.be en hilde.aerts@vitohoogstraten.be of telefonisch naar 03/340 40 30 (VITO). Alvast bedankt.

Met vriendelijke groeten

Yanneck Braspenninckx

2.2. Mails

Van: Yanneck Braspenninckx

Verzonden: woensdag 15 september 2021 19:45

Aan: sven.herremans@sgs.com

CC: Hilde Aerts; Griet Boeye

Onderwerp: stageaanvraag 2022

Beste mijnheer Herremans

Op 10 juni 2021 heb ik een stageaanvraag doorgestuurd maar heb ik nog geen antwoord teruggekregen van u in verband met een bevestiging dat ik een stageplaats heb bij SGS. Indien er een plaats voor mij is zou ik graag een bezoek aan u en het bedrijf brengen. De bedoeling van dit bezoek is om te kennismaken met u te hebben en het bedrijf om een idee te krijgen wat de stage zou inhouden. Na het bezoek zal ik een verslag moeten schrijven en op basis van dit verslag zal mijn GIP-begeleider het onderwerp van mijn uitdiepingsgedeelte bepalen van mijn GIP. Zou het mogelijk zijn op één van de woensdagnamiddagen (22/09/2021, 29/09/2021, 06/10/2021, 13/10/2021) een bezoek in te plannen?

Met vriendelijke groeten

Yanneck Braspenninckx

Leerling VITO-Hoogstraten

Van: Yanneck Braspenninckx
Verzonden: donderdag 30 september 2021 16:11
Aan: sven.herremans@sgs.com
CC: Hilde Aerts; Griet Boeye
Onderwerp: Herinnering in verband met het stagebezoek

Beste mijnheer Herremans

Op woensdag 15 september heb ik een mail doorgestuurd naar u om een bezoek aan het bedrijf in te plannen als onderdeel van mijn GIP (Geïntregerde Proef). Ik heb nog geen antwoord teruggekregen van u met een bevestiging of dat het mogelijk zou zijn om een bezoek te brengen bij SGS. Zou het mogelijk zijn om liefst zo snel mogelijk te kunnen antwoorden? Alvast bedankt voor uw antwoord.

Met vriendelijke groeten
Yanneck Braspenninckx
Leerling VITO Hoogstraten

Van: Yanneck Braspenninckx
Verzonden: donderdag 27 januari 2022 14:33
Aan: sven.herremans@sgs.com
CC: be.iac.admin@sgs.com; Hilde Aerts
Onderwerp: Stageovereenkomst

Beste mijnheer Herremans

De school heeft mij een paar documenten bezorgd in verband met de stageovereenkomst. Zou het voor u lukken om op 2 of 9 februari in de namiddag deze papieren te tekenen? Ik ben persoonlijk de hele namiddag vrij dus elk moment in de namiddag is voor mij geen probleem.

Met vriendelijke groeten
Yanneck Braspenninckx
Leerling VITO Hoogstraten

2.3. Sollicitatiebrief

2.4. Curriculum Vitae

2.5. Rapport de stage

Pour mon stage je me suis retrouvé dans la division IAC de SGS dans le port d'Anvers. La division est ensuite divisée en départements. Pour mon projet je me suis retrouvé dans le département métal. Il y a cinq employés dans le département mais dans l'entreprise il y a 96.000 employés autour du monde. SGS est une entreprise au niveau mondiale pour accréditer des échantillons et beaucoup plus.

Pendant mon stage j'ai fait un projet de validation pour analyser la concentration mercure dans une matrice de permanganate de potassium. Il fallait huit analyses pendant huit jours. Après les analyses j'ai fait beaucoup de calculations dans Excel et j'ai terminé le projet avec les bons résultats.

Chaque jour je suis commencé créer des solutions standards. La plupart de temps après j'ai créé des solution standards il fait 10 heures. J'ai pris une demi-heure de pause avec une tasse de café. Après la pause je créais le courbe d'étalonnage. Si la courbe est bien je préparais les solutions avec une spike dont la concentration est connue. Ensuite je analysais les spikes. Après l'analyse il est midi jusqu'à une heure. Dans l'après midi je travaillais dans ma rapport de stage.

Après un stage de trois semaines je me suis amusé et j'ai beaucoup appris. J'aimerais faire des analyses instrumentales à l'avenir. Le laboratoire SGS a des collègues très sympathiques avec la même passion. Mais le matériel avec lequel ils travaillent est de très bonne qualité. L'analyse instrumentale est aussi une technique d'analyse dont nous voyons maintenant la théorie et je trouve cela très intéressant.

Pendant mon projet de validation je n'ai eu des complications que la première semaine. Dans la plupart des cas, le blanc de l'étalonnage était trop bas par rapport à la courbe. Tout le reste s'est plutôt bien passé. Après j'ai fait la préparation autre chose.

DEEL 3 - Overzicht agenda

Stageperiode: 14/03/2022-1/04/2022

Naam: Yanneck Braspeninckx

Uurrooster van de stageplaats:

Maandag: 8:30 – 17:00

Dinsdag: 8:30 – 17:00

Woensdag: 8:30 – 17:00

Donderdag: 8:30 – 17:00

Vrijdag: 8:30 – 15:50

.....

Maandag: 14/03/2022

Ik ben bij SGS aangekomen om 8:20 en werd ik doorverwezen naar het kantoor van Sven. Daarna kwam Laurens en vertelde mij over de veiligheid op het bedrijf. Daarna kwam Sven aan en heeft met mij kort het project overlopen waar ik mijzelf mee bezig hou voor de komende twee weken. Daarna werd ik doorverwezen naar de afdeling metaal en heb ik in de voormiddag het analysevoorschrift verwerkt en voorbereid. In de namiddag heb ik de standaardoplossingen en de controle oplossingen van 10mg/l Hg en 100µg/l aangemaakt. Hierna kon ik voor mijn project niet veel meer doen omdat de rest op de dag van de analyse moet gebeuren. Ik heb dan nog tot 17:00 nog in het labo geholpen waar ik de volumes van binnenkomende monsters mocht bepalen. Tenslotte mocht ik ook nog een aantal monsters voorbereiden waarin men het filtreerpapier met roet op het oppervlak met onderdompelen in een extractievloeistof met een fosfaatbuffer.

Dinsdag: 15/03/2022

Ik ben rond 8:20 aangekomen en heb ik moeten wachten tot de receptie open was om 8:30 omdat ik nog geen badge had gekregen. Ik ben de dag begonnen door de werkwijze door te nemen en samen met Sven kort overlegd wat specifiek de bedoeling is. Ik moest normaal gezien vandaag 3 kalibratiecurves opstellen waarvan de eerste van de standaardoplossing is, de tweede en de derde zijn afkomstig uit een kaliumpermanganaat matrix. De bedoeling hiervan was om na te gaan of de richtingscoëfficiënt van verschillende matrixen hetzelfde zijn voor de validatie die ik de komende 8 dagen zal doen. Daarna ben ik begonnen met het maken van de kalibratieoplossingen. Onderweg heb ik iets fout gedaan met de oplossingen in een kaliumpermanganaat matrix waardoor de resultaten tijdens de analyse met de CV-AAS ook niet klopte. De laatste twintig minuten heb ik een soort van planning voor morgen gemaakt met opmerkingen waar ik op moet letten om niet dezelfde fout te maken die ik vandaag heb gemaakt.

Woensdag: 16/03/2022

Ik ben vanochtend meteen gestart met het maken van de oplossingen voor de kalibratiecurves in verschillende matrixen. Voordat ik met de metingen begon heeft een medewerker eerst aan mij goed uitgelegd hoe je de software moet gebruiken, waarop ik moet letten en hoe het toestel werkt. Daarna heb ik met behulp van de CV-AAS de absorptie gemeten van elke oplossing. Omdat er nog iets mis liep met de meting van de standaard blanco heb ik de meting opnieuw gedaan na de middag. Met alle metingen heb ik de resultaten verwerkt in excel en drie kalibratiecurves getekend. Tot vijf uur ben ik bezig geweest aan mijn stageverslag en de voorbereiding voor morgen.

Donderdag: 17/03/2022

Ik ben vandaag begonnen met de analyse. Ik heb eerst de kalibratieoplossingen gemaakt en daarna de stalen bereid en gespikt. Na de analyse heeft Sven opgemerkt dat de kalibratieblanco onder de kalibratiecurve ligt. Na wat advies heb ik alles opnieuw gemaakt omdat hij dacht dat er iets gecontamineerd was. Na wat zoeken hebben we wel gemerkt dat de standaardoplossing kwik van 1ppm al twee jaar vervallen was. Nadat ik alle nieuwe oplossingen heb gemaakt en de stalen gespikt heb ik de tweede analyse gedaan, helaas zonder succes. De blanco bleef onder de kalibratiecurve. Sven dacht eerst dat het misschien aan hoe ik met een micropipet werk maar dat was al snel door dat mijn labotechnieken niet de oorzaak waren. Daarna hebben we de fles geconcentreerde HCl die ik gebruik geanalyseerd om sporen van contaminatie te zoeken. Bij de analyse hadden we al door dat de HCl zuiver is. Sven heeft zelf een kalibratiereeks gemaakt met dezelfde stockstandaard en met succes. Sven weet zelf niet wat de oorzaak kan zijn. Ik veronderstel dat het iets te maken heeft met de hydroxylamine in de oplossing dus morgen is het aan mij de taak om te zoeken wat de oorzaak kan zijn.

Vrijdag: 18/03/2022

Ik ben vanochtend begonnen met het zoeken van contaminatie in de stoffen die ik gebruik voor de analyse. Gelukkig waren alle stoffen niet gecontamineerd. Nadat ik op contaminatie heb gezocht ben ik kalibratiecurves gaan opstellen in verschillende manieren. Gelukkig ben ik op een mooie kalibratiecurve gekomen met de reeks oplossingen die aangelengd zijn met 7% HCl in de plaats van 3.5ml geconcentreerd HCl en daarna aanlengen met demiwater. Ik denk dat er een soort van reactie is met de hydroxylamine en zoutzuur die de analyse kan beïnvloeden. Nadat ik een kalibratiecurve had opgesteld heb ik de stalen bereid en gespikt en geanalyseerd. Gelukkig kwamen we op goede resultaten deze keer en kan ik voor volgende week de validatie voortzetten. Na de analyse heb ik verder gewerkt aan het stageverslag.

Maandag: 21/03/2022

Ik heb in de ochtend de standaardoplossingen gemaakt en de kalibratiecurve opgesteld. Nadat ik de curve heb opgesteld heb ik de stalen voorbereid en gespikt. Na de voorbereiding heb ik de analyse gestart maar zag ik dat ik op rare concentraties uitkwam. Ik heb de stalen opnieuw bereid en nog een keer geanalyseerd en kwam ik op meer acceptabele resultaten. Na de middag heb ik nog aan het stageverslag gewerkt tot de batterij van mijn laptop leeg was. En daarna heb ik nog een aantal stalen mogen bereiden om mezelf nog tot vijf uur bezig te houden.

Dinsdag: 22/03/2022

Ik ben in de ochtend begonnen met het maken van de standaardoplossingen voor de kalibratie van de CV-AAS voor vandaag. Bij het opstellen van de kalibratiecurve ben ik bij een resusfactor gekomen van 0.99999 wat betekent dat de kalibratiecurve zeer accuraat is. Daarna heb ik de stalen bereid zoals gewoonlijk en gespikt en daarna geanalyseerd. Er waren drie oplossingen waar de concentratie kwik vrij raar waren vergeleken met het verwachte resultaat. Ik heb deze drie oplossingen opnieuw bereid en geanalyseerd en kwam ik op meer realistische waarden uit. Na de analyse heb ik de resultaten in excel aangevuld met de resultaten van de vorige dagen. Daarna heb ik nog verder gewerkt aan het stageverslag en nog volumes van stalen meten om mezelf nog bezig te houden tot vijf uur.

Woensdag: 23/03/2022

Ik heb in de ochtend de standaardoplossingen gemaakt en de kalibratiecurve opgesteld met een resusfactor van 0.99997. Daarna heb ik de analyse uitgevoerd maar kwam ik op vreemde resultaten uit. Na wat nadenken heb ik de oorzaak gevonden. De natte vinger was niet volledig bedekt met de vloeistof bij de kalibratie terwijl bij de analyse het wel zo was. Omdat het bij de kalibratie niet volledig bedekt was raakte er niet veel kwik in het argon waardoor dat ik de kalibratie en de metingen opnieuw heb gedaan en kwam ik wel uit op goede resultaten. In de namiddag heb ik de resultaten verwerkt in excel en verder gewerkt aan het stageverslag. Sven heeft aan mij wel gezegd dat ik vanaf morgen de analyse twee keer per dag mag uitvoeren. Dit is wel voor mij iets leuker om te doen omdat ik in de namiddag de laatste dagen altijd voor mijn laptop zit en dat is vrij zwaar om dit 4 uur lang te doen.

Donderdag: 24/03/2022

In de ochtend heb ik de standaardoplossingen gemaakt, de stalen voorbereid en geanalyseerd. Tijdens de analyse heb ik de tin(II)chloride-oplossing en spoelvloeistof aangemaakt omdat ze bijna op waren voor de tweede analyse. Voor de tweede analyse verliep de kalibratie goed maar kwam ik op vrij hoge concentraties. In de namiddag heb ik de stalen opnieuw bereid en bij de meeste een succes behalve bij de staal die gespikt is met 2ppb kwik. Daar kwam ik altijd uit met een concentratie rond de 2.1ppb ook al heb ik de staal twee keer opnieuw heb bereid maar met hetzelfde resultaat. Ik ben gaan nadenken wat de oorzaak kan liggen maar ik weet het zelf niet. Het kan niet aan de standaardoplossing of aan het staal liggen. Anders zal er een impact zijn op de andere stalen wat in dit geval niet is. Ik heb de 7% HCl nog een keer geanalyseerd op contaminatie maar het was niet gecontamineerd.

Vrijdag: 25/03/2022

Ik ben vanochtend begonnen met maken van de standaardoplossingen. Daarna zag ik dat iemand anders het toestel gebruikte dus heb ik de stalen ook al bereid. Na de eerste analyse heb ik het proces herhaald voor de tweede analyse. Na de metingen heb ik ze aangevuld in excel met de andere resultaten en verder gewerkt aan het stageverslag.

Maandag: 28/03/2022

Ik ben 's ochtends begonnen door in excel de resultaten wat beter overzichtelijk te maken. Daarna heb ik samen met Sven gezeten en heeft hij mij uitgelegd hoe ik de afwijking, relatieve standaarddeviatie en de meetonzekerheid kan berekenen. Daarna zagen we dat de metingen van een dag een uitschieter was dus heb ik vandaag nog een meting gedaan en verwerkt in excel. Nadat ik klaar was heb ik een beetje gewerkt aan mijn stageverslag.

Dinsdag: 29/03/2022

Ik heb de hele dag aan het stageverslag gewerkt en nagedacht over hoe ik het verslag best kan uitzien zodat het een goed opbouwende tekst is.

Woensdag: 30/03/2022

Ik heb de hele dag aan het stageverslag gewerkt en afgerond. Ik ben wel vroeger naar huis mogen vertrekken rond kwart voor drie.

Donderdag: 31/03/2022

Ik heb in de voormiddag gewerkt aan een herwerkte versie van het stageverslag nadat ik feedback had gekregen van Sven. In de namiddag heb ik mogen meelopen met een medewerker die in de afdeling werkt.

Vrijdag: 1/04/2022

Ik heb vandaag mogen meelopen in het labo en heb ik samen met Sven gezeten in verband met de stageperiode en het stageverslag.

DEEL 4 – Stageverslag

Bepaling van kwik op KMnO_4 -oplossingen en HNO_3 -oplossingen
afkomstig van luchtemissiebemonsteringen - Validatierapport

4.1. Stageplaats SGS Belgium NV - Afdeling metaanalyses

Voor mijn stage werk ik op de IAC divisie van SGS Belgium NV. Het IAC is een divisie in SGS die zich toelicht op de instrumentele analyse van stalen die binnenkomen. Het IAC is nog eens onderverdeeld in kleinere afdelingen.

In de afdeling monstervoorbereiding gaat men bijvoorbeeld dioxines extraheren uit de monsters. De bereide monsters worden dan doorverwezen naar de instrumentele afdeling:

- De afdeling hoge resolutie massaspectrometrie
- De afdeling gaschromatografie
- De afdeling vloeistofchromatografie
- De afdeling metaalanalyse

In de instrumentele afdelingen heeft het IAC een diverse selectie aan instrumenten zoals gaschromatografen, massaspectrometers en andere detectiemethoden o.a. met hoge resolutie. Ik werk op de afdeling metaal tijdens mijn stage omwille van mijn opdracht. De opdracht die ik kreeg gedurende deze stage was de validatie uit te voeren van kwikbepaling met behulp van CV-AAS op een kaliumpermanganaat matrix.

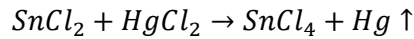
In de afdeling metaanalyses krijgt men verschillende monsters binnen die men analyseert op bepaalde metalen. De afdeling heeft afgezonderde werkplekken voor het bereiden van monsters. Men heeft in de afdeling verschillende soorten instrumenten om een diverse selectie van metalen te analyseren op monsters zoals grond, filters en watermonsters. In de afdeling zijn er ook dozen met flesjes standaardoplossingen waarin 1000 ppm van een metaal zit in een zuur milieu. Met deze standaardoplossingen kan men kalibratiecurves opstellen voor de instrumenten of om stalen te spiken. Op de afdeling werken er vijf mensen. Iedereen krijgt hier monsters binnen voor analyses en iedereen werkt hier op zelfstandige basis. In de afdeling zijn er twee aparte ruimtes voorzien voor de bereiding van de monsters vooraleer de monsters geanalyseerd worden in het centrale deel van de afdeling.



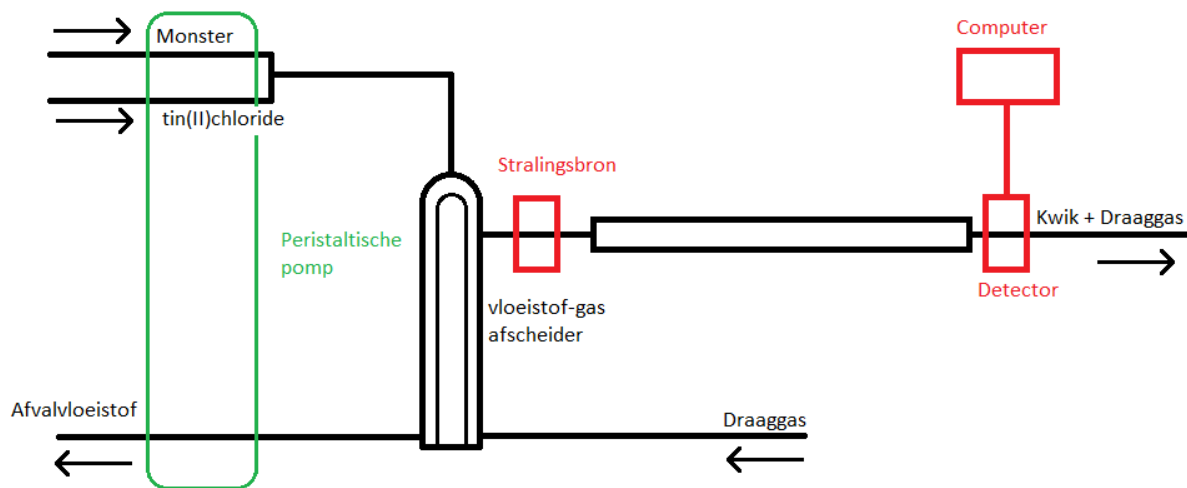
Figuur 1: Afdeling metaal

4.2. Cold vapor atomic absorption spectroscopy (CV-AAS)

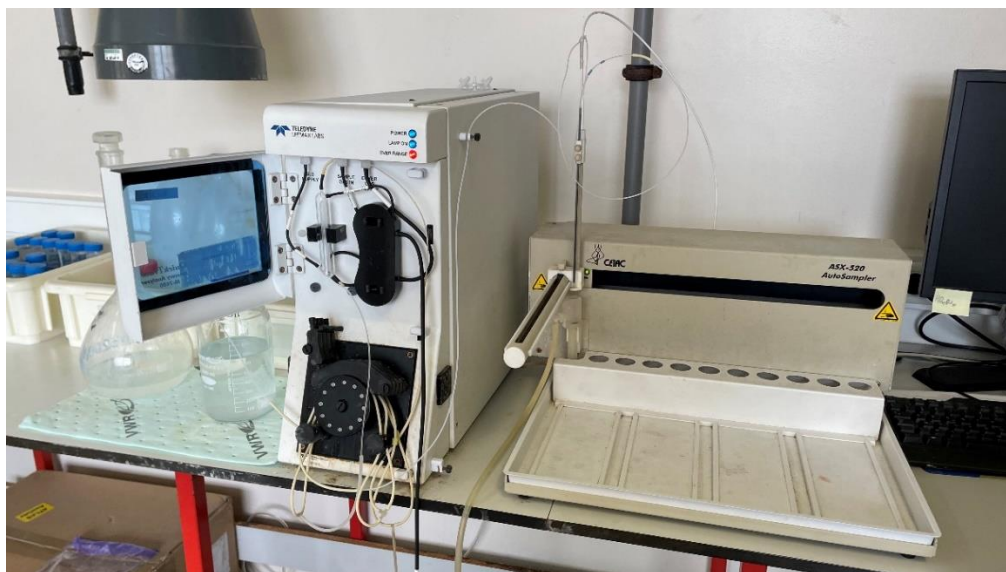
De CV-AAS is een soort van UV/VIS spectrometer waarin men het gehalte van metallisch kwik kan bepalen door het principe van de absorptie van elektromagnetische straling. Bij de stalen die men wil onderzoeken zit kwik in ionische vorm in de oplossing. Door middel van een redoxreactie met tin(II)chloride tijdens het proces gaat er metallische kwikdamp gevormd worden en deze wordt afgescheiden door middel van een gas-vloeistof-afscheider of een “natte vinger”.



In de natte vinger vloeit er een stroom van argon die de kwikdampen gaat vervoeren naar de analyzer. In de analyzer is er een lange buis waarin de dampen doorgaan. Door dezelfde buis gaat er straling door met een bepaalde golflengte die deels geabsorbeerd wordt door het gasmengsel.



Figuur 2: Schema van de CV-AAS



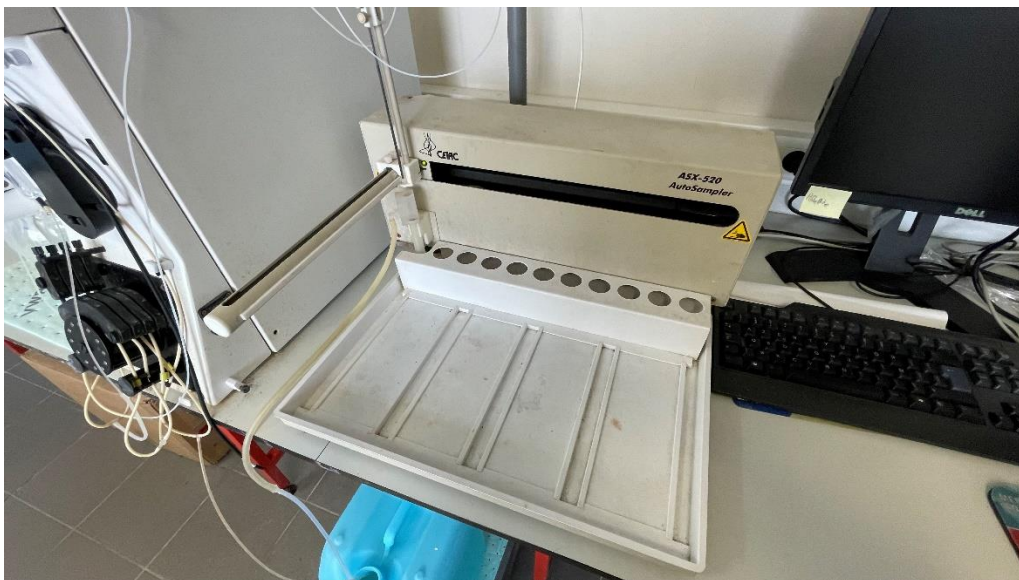
Figuur 3: CV-AAS

Door middel van de absorptie van de straling kan men de concentratie van het kwik berekenen met de wet van Lambert Beer.

$$E = K * l * c$$

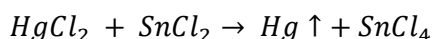
Waarbij E de absorptie is, K de constante die berekend kan worden door de wet toe te passen op je kalibratiecurve. l is de lengte van de buis in cm waarin het kwikdamp stroomt. c is de concentratie in g/l. Bij de analyses gaat de computer zelf de wet toepassen en berekent zelf de concentratie van de stalen door middel met de wet van Lambert Beer.

Het toestel heeft een autosampler aan zich gekoppeld, een doos die de spoelvloeistof en reagens bevat en het apparaat zelf. De autosampler is een apparaat waarop men rekjes kan zetten waarin oplossingen zitten. De autosampler pipetteert een volume van de stalen afhankelijk van hoe lang je het staal wilt analyseren.

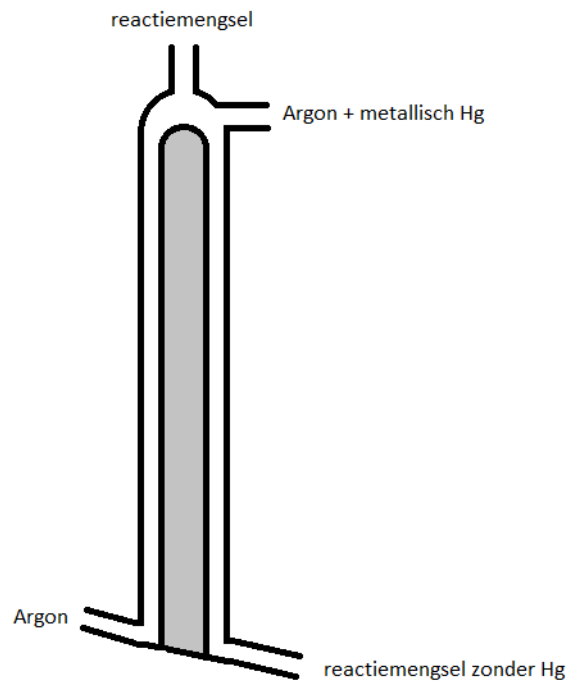


Figuur 4: Autosampler

Het staal wordt vervoerd door kleine capillaire buisjes en wordt door het toestel gepompt door middel van een peristaltische pomp. Het monster komt dan in contact met het reagens. In dit geval is dit de tin(II)chlorideoplossing. Het ionische kwik gaat dus reduceren tot metallische kwik door middel van een redoxreactie met tin(II)chloride.



Het mengsel komt terecht in een gas-vloeistof-afscheider die ook wel de natte vinger wordt genoemd. Vanboven komt het reactiemengsel naar binnengestroomd en vanonder is er een stroom van een inert draaggas, in dit geval argon. Het argon stroomt spiraalvormig naar boven terwijl het mengsel naar beneden stroomt. In het midden is er een glazen staaf die de vloeistof verdeelt over heel het oppervlak om het contactoppervlak zo groot mogelijk te maken. Hierdoor kunnen de kwikdampen uit de vloeistof afscheiden. De ontsnapte kwikdampen worden door het argon meegevoerd naar de analyzer.

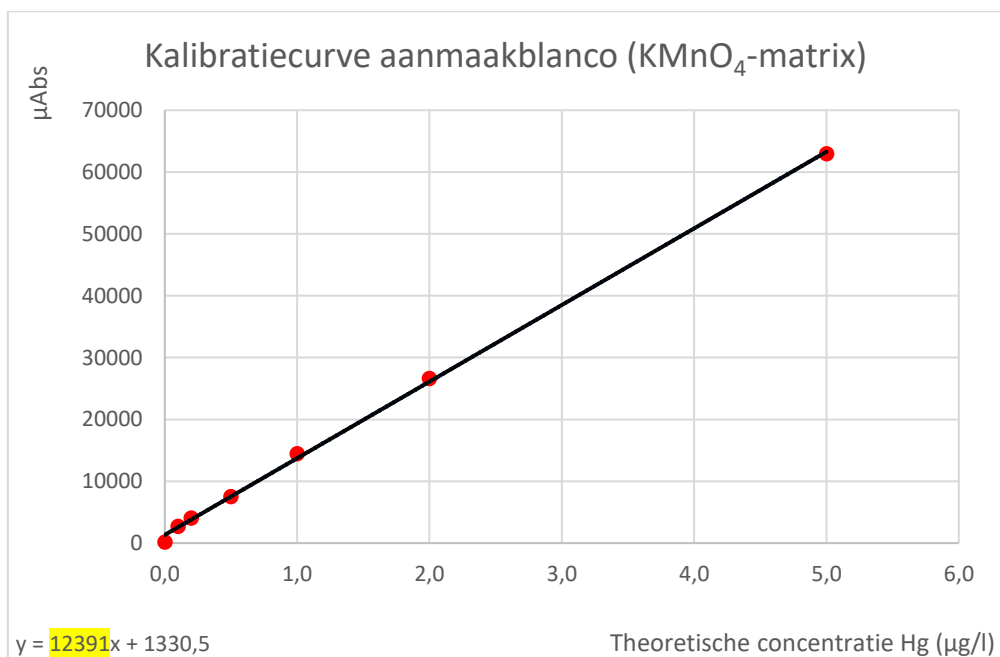
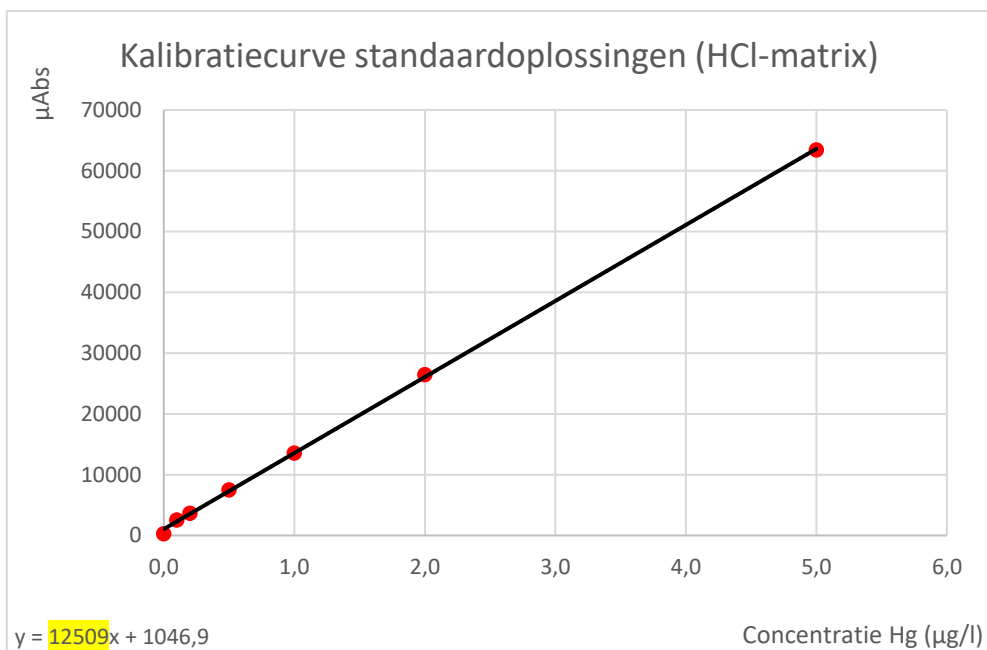


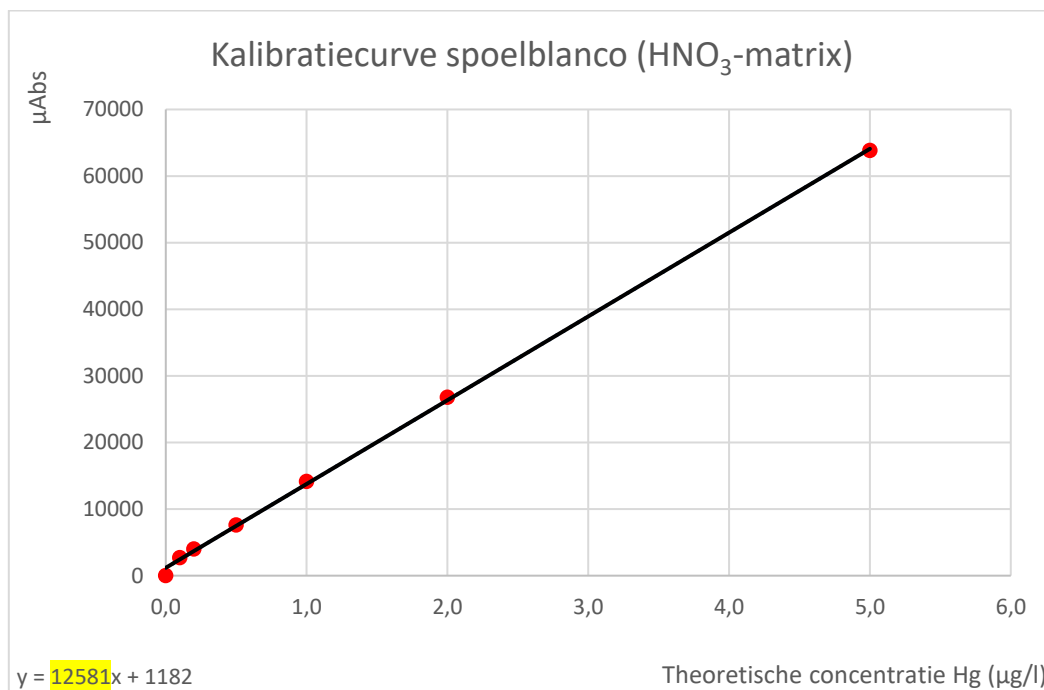
Figuur 5: Schema van vloeistof-gas afscheider

Daarna gaat het kwikdamp met het argon in het toestel. In het toestel zijn er twee lange buizen. In de eerste buis stroomt er zuiver argon door en in de tweede buis het argon en het kwikdamp. Door de buis gaat ook elektromagnetische straling met een golflengte van 253.7 nm. Deze golflengte is gekozen omdat het energieniveau dan hoog genoeg is om de elektronen van de kwikatomen naar een hogere schil te verplaatsen waardoor ze in een aangeslagen toestand komen. Doordat het kwikdamp een deel van de straling zal absorberen kan men de straling die wordt doorgelaten detecteren en omrekenen naar hoeveel er geabsorbeerd is.

4.3. Validatie (Experimenteel)

Als onderdeel van mijn stage mag ik een validatieproject doen waarbij men het gehalte kwik wilt analyseren in een kaliumpermanganaat matrix met behulp van CV-AAS. Een validatie is een soort project waarin men wilt nagaan of een bepaald proces consistente resultaten geeft bij vooraf bepaalde specificaties. Vooraleer ik begin met de analyses moet ik eerst gaan nakijken of de richtingscoëfficiënt van de kalibratiecurve van de standaarden in een HCl-matrix overeenkomen met de richtingscoëfficiënt van de kalibratiecurve van de standaarden in een kaliumpermanganaat matrix. Het doel hiervan is nagaan of de analyse matrix-onafhankelijk is. Je maakt de standaardoplossingen in een bepaalde matrix en je stelt voor elke matrix een kalibratiecurve op. Daarna doe je hetzelfde met de aanmaakblanco en de spoelblanco en spike je ze met een bepaalde concentratie.





De afwijking tussen twee richtingscoëfficiënten kan je berekenen door de richtingscoëfficiënten met elkaar te delen en het quotiënt te verminderen met 1. Om een percentage te bekomen moet je de uitkomst nog eens vermenigvuldigen met 100.

Voor de afwijking tussen de KMnO₄-curve en de standaarden kan dus zo berekend worden:

$$afwijking_{aanmaak} = \left(\frac{rico_{aanmaakblanco}}{rico_{standaard}} - 1 \right) * 100\%$$

$$afwijking_{aanmaak} = \left(\frac{12391}{12509} - 1 \right) * 100\% = -0.94\%$$

Voor de afwijking tussen de HNO₃-curve en de standaarden kan op dezelfde manier berekend worden:

$$afwijking_{spoel} = \left(\frac{rico_{spoelblanco}}{rico_{standaard}} - 1 \right) * 100\%$$

$$afwijking_{spoel} = \left(\frac{12581}{12509} - 1 \right) * 100\% = 0.57\%$$

Omdat de gemiddelde afwijking van de kaliumpermanganaat matrix met de standaarden in de HCl-matrix bijna 0% is kunnen we besluiten dat de analyse matrix-onafhankelijk is. Dit is ook vrij logisch omdat tin(II)chloride enkel gaat reageren met de kwik en niet met de stoffen die de matrix zijn.

In de kalibratiecurves zie je wel dat de blanco steeds onder de kalibratiecurve zit. Dit is niet wat er verwacht werd maar omdat de blanco's in elke matrix zo laag zitten, heeft dat geen grote impact op de afwijking tussen de richtingscoëfficiënten. Voor de validatie en de analyses is het juist wel belangrijk dat de blanco op de kalibratiecurve ligt. Nadat we hebben nagegaan of dat de analyse matrix-onafhankelijk is, is het tijd voor de analyses. Tijdens de eerste analyses kwam ik uit op het probleem dat de kalibratieblanco altijd onder de curve lag. Sven heeft eerst gedacht dat het aan mijn techniek lag maar dat bleek niet de oorzaak te zijn. Daarna dacht hij dat een contaminatie de kalibratie beïnvloedde maar nadat ik elke stof die ik gebruikte analyseerde op contaminatie. Bleken deze toch zuiver te zijn. Sven heeft zelf ook een reeks oplossingen gemaakt en kwam uit op een mooie kalibratiecurve. Nadat ik hem heb geobserveerd, ben ik een beetje van de beschreven werkwijze afgeweken. In de plaats van het toevoegen van 3.5ml geconcentreerd zoutzuur en dan pas aanlengen met demiwater op het einde heb ik eerst de standaardoplossingen gepipetteerd en daarna de hydroxylamineoplossing toegevoegd en tenslotte aangelengd met 7% zoutzuur. Ik heb met deze reeks een kalibratiecurve opgesteld en kwam op een mooie kalibratiecurve uit. Na een goede kalibratie heb ik besloten om de stalen ook te analyseren en heb ik ze bereid met 7% HCl in de plaats van geconcentreerd HCl. Wanneer ik de geconcentreerde HCl toevoegde gebeurde een reactie. De oplossing kleurde geel en de falconbuis voelde warm aan en er was een sterke chloorgeur aanwezig. De geel gekleurde oplossing verloor wel zijn kleur wanneer ik hydroxylamine heb toegevoegd. Wat we nu anders hebben gedaan, is de kaliumpermanganaat eerst aan te zuren met 7% HCl. Daarna lieten we het reageren met de hydroxylamine tot de oplossing kleurloos werd. Daarna heb ik het monster gespiket met de standaardoplossing en daarna aangelengd tot 50 ml met 7% HCl. Na de eerste analyse die ik uitvoerde met deze werkwijze kwam ik op de verwachte resultaten uit en heb ik vanaf dan altijd deze werkwijze gebruikt. Voor elke analyse volg ik een bepaalde volgorde. Eerst stel ik de kalibratiecurve op met de 6 standaardoplossingen en met de blanco. Als de kalibratiecurve in orde is, analyseer ik de stalen. De volgorde is als volgt: een blancomethode, de spikes 0.02, 0.2 en 2.0 ppb Hg en tenslotte een controleoplossing met een concentratie van 1 ppb Hg. Door dezelfde analyse elke dag te doen, acht dagen lang, kan ik de accuraatheid en de spreiding bepalen van elke gespikte concentratie. Alle data van de analyses kan je terugvinden op de volgende pagina's. De data van 21-03-2022 werden niet meegenomen in de verwerking en zijn vervangen met de data van 28-03-2022.

18-3-2022			
naam	concentratie (ppb)	concentratie spike (ppb)	μAbs
standaard blanco	0,000		-78,9
standaard #1	0,100		1418,5
standaard #2	0,200		2834,9
standaard #3	0,500		7192
standaard #4	1,000		14632,2
standaard #5	2,000		28084,5
standaard #6	5,000		66717,7
standaard controle - 1,0 ppb	1,060		
Methode blanco	-0,018		
Aanmaak - 0,02	0,004	0,022	
Aanmaak - 0,2	0,198	0,216	
Aanmaak - 2,0	2,110	2,128	
Controleoplossing	1,060	1,078	
Methode blanco	-0,031		
Spoel - 0,02	-0,010	0,021	
Spoel - 0,2	0,178	0,209	
Spoel - 2,0	2,070	2,101	
Controleoplossing	1,080	1,111	

21-3-2022			
naam	concentratie (ppb)	concentratie spike (ppb)	μAbs
standaard blanco	0,000		16,6
standaard #1	0,100		1243,5
standaard #2	0,200		2478,6
standaard #3	0,500		6223,4
standaard #4	1,000		12305,6
standaard #5	2,000		24481,6
standaard #6	5,000		63275,5
standaard controle - 1,0 ppb	1,000		
Methode blanco	0,023		
Aanmaak - 0,02	0,038	0,015	
Aanmaak - 0,2	0,156	0,133	
Aanmaak - 2,0	1,840	1,817	
Controleoplossing	0,922	0,899	
Methode blanco	0,044		
Spoel - 0,02	0,051	0,007	
Spoel - 0,2	0,220	0,176	
Spoel - 2,0	1,910	1,866	
Controleoplossing	0,982	0,938	

22-3-2022			
naam	concentratie (ppb)	concentratie spike (ppb)	μAbs
standaard blanco	0,000		16,8
standaard #1	0,100		950,1
standaard #2	0,200		1909,4
standaard #3	0,500		4921,8
standaard #4	1,000		9767,2
standaard #5	2,000		19664,1
standaard #6	5,000		49361,5
standaard controle - 1,0 ppb	1,01		
Methode blanco	0,016		
Aanmaak - 0,02	0,035	0,019	
Aanmaak - 0,2	0,202	0,186	
Aanmaak - 2,0	1,92	1,904	
Controleoplossing	1,02	1,004	
Methode blanco	0,006		
Spoel - 0,02	0,03	0,024	
Spoel - 0,2	0,201	0,195	
Spoel - 2,0	1,86	1,854	
Controleoplossing	0,95	0,944	

23-3-2022			
naam	concentratie (ppb)	concentratie spike (ppb)	μAbs
standaard blanco	0,000		18,6
standaard #1	0,100		1179,2
standaard #2	0,200		2321,2
standaard #3	0,500		5887,7
standaard #4	1,000		11635,4
standaard #5	2,000		23109,4
standaard #6	5,000		57128
standaard controle - 1,0 ppb	0,999		
Methode blanco	0,005		
Aanmaak - 0,02	0,025	0,02	
Aanmaak - 0,2	0,208	0,203	
Aanmaak - 2,0	2,07	2,065	
Controleoplossing	1,04	1,035	
Methode blanco	0,001		
Spoel - 0,02	0,021	0,02	
Spoel - 0,2	0,222	0,221	
Spoel - 2,0	2,11	2,109	
Controleoplossing	1,07	1,069	

24-3-2022 (1)			
naam	concentratie (ppb)	concentratie spike (ppb)	μAbs
standaard blanco	0,000		14,4
standaard #1	0,100		1385,3
standaard #2	0,200		2746,6
standaard #3	0,500		6854,7
standaard #4	1,000		13632,2
standaard #5	2,000		26839,8
standaard #6	5,000		67363,6
standaard controle - 1,0 ppb	1,01		
Methode blanco	0,009		
Aanmaak - 0,02	0,029	0,02	
Aanmaak - 0,2	0,204	0,195	
Aanmaak - 2,0	1,96	1,951	
Controleoplossing	0,944	0,935	
Methode blanco	0,006		
Spoel - 0,02	0,023	0,017	
Spoel - 0,2	0,21	0,204	
Spoel - 2,0	2,09	2,084	
Controleoplossing	1,08	1,074	

24-3-2022 (2)			
naam	concentratie (ppb)	concentratie spike (ppb)	μAbs
standaard blanco	0,000		5,9
standaard #1	0,100		1259,2
standaard #2	0,200		2520,1
standaard #3	0,500		6712,6
standaard #4	1,000		13562,8
standaard #5	2,000		27175,5
standaard #6	5,000		68763,2
standaard controle - 1,0 ppb	0,995		
Methode blanco	0,026		
Aanmaak - 0,02	0,043	0,017	
Aanmaak - 0,2	0,236	0,21	
Aanmaak - 2,0	2,09	2,064	
Controleoplossing	1,1	1,074	
Methode blanco	0,014		
Spoel - 0,02	0,039	0,025	
Spoel - 0,2	0,2228	0,2088	
Spoel - 2,0	2,15	2,136	
Controleoplossing	1,09	1,076	

25-3-2022 (1)			
naam	concentratie (ppb)	concentratie spike (ppb)	μAbs
standaard blanco	0,000		35,2
standaard #1	0,100		1407,7
standaard #2	0,200		2807,8
standaard #3	0,500		7123,7
standaard #4	1,000		14089,8
standaard #5	2,000		27879,3
standaard #6	5,000		69617,5
standaard controle - 1,0 ppb	0,995		
Methode blanco	0,026		
Aanmaak - 0,02	0,043	0,017	
Aanmaak - 0,2	0,236	0,21	
Aanmaak - 2,0	2,09	2,064	
CONTROLEOPLOSSING	1,1	1,074	
Methode blanco	0,014		
Spoel - 0,02	0,039	0,025	
Spoel - 0,2	0,2228	0,2088	
Spoel - 2,0	2,15	2,136	
Controleoplossing	1,09	1,076	

25-3-2022 (2)			
naam	concentratie (ppb)	concentratie spike (ppb)	μAbs
standaard blanco	0,000		5,9
standaard #1	0,100		1259,2
standaard #2	0,200		2520,1
standaard #3	0,500		6712,6
standaard #4	1,000		13562,8
standaard #5	2,000		27175,5
standaard #6	5,000		68763,2
standaard controle - 1,0 ppb	1,02		
Methode blanco	0,008		
Aanmaak - 0,02	0,028	0,02	
Aanmaak - 0,2	0,212	0,204	
Aanmaak - 2,0	2,04	2,032	
CONTROLEOPLOSSING	1,04	1,032	
Methode blanco	0,003		
Spoel - 0,02	0,022	0,019	
Spoel - 0,2	0,215	0,212	
Spoel - 2,0	2,1	2,097	
Controleoplossing	1,1	1,097	

28-3-2022			
naam	concentratie (ppb)	concentratie spike (ppb)	μAbs
standaard blanco	0,000		4,4
standaard #1	0,100		1312,1
standaard #2	0,200		2611,4
standaard #3	0,500		6517,9
standaard #4	1,000		12685,5
standaard #5	2,000		24691,4
standaard #6	5,000		63339,1
standaard controle - 1,0 ppb	1,01		
Methode blanco	0,012		
Aanmaak - 0,02	0,034	0,022	
Aanmaak - 0,2	0,222	0,21	
Aanmaak - 2,0	2,05	2,038	
Controleoplossing	1,02	1,008	
Methode blanco	0,001		
Spoel - 0,02	0,024	0,023	
Spoel - 0,2	0,218	0,217	
Spoel - 2,0	2,09	2,089	
Controleoplossing	1,006	1,005	

Met alle data verzameld kunnen we de prestatiekenmerken bepalen zoals de accuraatheid, standaarddeviatie, RSD%, meetonzekerheid, limit of detection (LoD) en de limit of quantification (LoQ).

Om de spreiding te bepalen van de resultaten ten opzichte van het gemiddelde kunnen we dit bereiken door de standaarddeviatie te berekenen van elke spike met de volgende formule:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Nadat we de standaarddeviatie hebben berekend kunnen we ook de relatieve standaarddeviatie of RSD% berekenen door de standaarddeviatie te delen door de theoretische concentratie. De formule ziet er dan zo uit:

$$RSD\% = \frac{\sigma}{c_{theoretisch}} * 100\%$$

Daarna berekenen we de afwijking of de bias van elke spike. De afwijking zegt hoeveel procent de gemiddelde concentratie afwijkt van de theoretische concentratie. Dit kan je berekenen door de gemiddelde concentratie van je spike te delen met de theoretische concentratie. De formule ziet er dan zo uit:

$$bias = \left(\frac{c_{gem}}{c_{theoretisch}} - 1 \right) * 100\%$$

De meetonzekerheid of MU% kunnen we nu ook berekenen. De meetonzekerheid is een waarde die aanduidt hoe betrouwbaar het eindresultaat zal zijn. Hoe kleiner het percentage, hoe meer betrouwbaar het resultaat zal zijn. Je kan de meetonzekerheid berekenen met de volgende formule:

$$MU\% = 2 * \sqrt{bias^2 + RSD\%^2}$$

Voor een validatie is het belangrijk dat wij ook de limit of detection (LoD) en de limit of quantification (LoQ) weten. De LoD is de laagste concentratie van een analiet die consistent gedetecteerd kan worden met een benoemde zekerheid. De LoQ is de laagste concentratie van een stof die gemeten kan worden bij een specifieke analytische procedure met een bepaalde accuraatheid, precisie en een bepaalde onzekerheid. De LoD kan je berekenen door drie keer de standaarddeviatie te nemen en de LoQ kan je berekenen door zes keer de standaarddeviatie te nemen:

$$LoD = 3\sigma$$

$$LoQ = 6\sigma$$

	gemiddelde concentratie (ppb)	Stddev σ	Afwijking (%)	RSD (%)	MU (%)	LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
KMnO ₄ - 0,02	0,0196	0,002	-1,9%	9%	18%	0,0054	0,0108
KMnO ₄ - 0,2	0,2043	0,009	2,1%	5%	10%		
KMnO ₄ - 2,0	2,0308	0,066	1,5%	3%	7%		
Spoel - 0,02	0,0218	0,003	8,8%	14%	33%	0,0083	0,0166
Spoel - 0,2	0,2095	0,007	4,7%	4%	12%		
Spoel - 2,0	2,0758	0,086	3,8%	4%	11%		

4.4. Besluit

Bij de validatie kwam ik uit op vrij goede resultaten. Tijdens de meeste analyses verliepen de metingen ook vlot.

- De afwijking bij de spikes hebben een percentage onder de 10%.
- De RSD% zitten onder de 15% voor de spikes van 0,02 ppb. Voor de spikes van hogere concentraties zit de RSD% onder de 5%.
- De meetonzekerheid zit onder de 40% voor de spikes van 0,02 ppb en onder de 15% bij de spikes met de hogere concentraties.
- De detectielimiet van kwik in de kaliumpermanganaat matrix bedraagt 0,005 $\mu\text{g/L}$ en de LOQ bedraagt 0,011 $\mu\text{g/L}$ in de 10x verdunde oplossing. Dit komt neer op een LOD van 0,05 $\mu\text{g/L}$ en een LOQ van 0,11 $\mu\text{g/L}$ op de KMnO₄-oplossing.
- De detectielimiet van kwik in de HNO₃ matrix bedraagt 0,008 $\mu\text{g/L}$ en de LOQ bedraagt 0,018 $\mu\text{g/L}$ in de 10x verdunde oplossing. Dit komt neer op een LOD van 0,08 $\mu\text{g/L}$ en een LOQ van 0,16 $\mu\text{g/L}$ op de HNO₃-oplossing.

Met deze resultaten kan ik besluiten dat een analyse van kwik in een kaliumpermanganaat matrix mogelijk is zolang de concentraties groter zijn dan 0,01 ppb. Wat ik wel suggereer is dat de werkwijze aangepast kan worden. Voor de standaardoplossingen en de standaardblanco staat dat je 3,5ml geconcentreerd zoutzuur moet toevoegen. Daarna moet je 0,667ml 30% hydroxylamine toevoegen en daarna aanlengen tot 50 ml met demiwater. Het probleem dat ik had was dat tijdens de kalibratie de blanco altijd diep onder de curve lag. Een oplossing hiervoor is door eerst de kwikstandaard toe te voegen, daarna 0,667ml 30% hydroxylamine en dan aanlengen met 7% zoutzuur. Dit gaf mij een betere kalibratiecurve voor de analyses. Een andere aanpassing die ik meegeef is dat je in plaats van 3,5ml geconcentreerd zoutzuur te voegen aan het staal beter een beetje aanlengt met 7% zoutzuur en daarna de 0,667ml 30% hydroxylamine en de spike en daarna verder aanlengt met 7% zoutzuur tot 50ml. Het zal hetzelfde resultaat geven bij de analyse maar het is een veiligere optie tijdens de voorbehandeling van het monster. Wanneer men geconcentreerd zoutzuur toevoegt in een staal in een kaliumpermanganaat matrix gaat het zoutzuur een redoxreactie ondergaan met de kaliumpermanganaat waardoor het staal vrij warm wordt en er ontstaat chloorgas als reactieproduct wat toxisch is voor de mens.

4.5. Reflectie

Ik heb aan dit validatieproject meer dan 2 weken gewerkt in plaats van 8 dagen. Dit is langer dan wat er verwacht werd, maar tijdens de eerste week van de stage was het voor mij ook nog wel wat zoeken. Ik wist toen nog niet zo goed wat er van mij exact verwacht werd omdat ik nog nooit een validatie heb gedaan. Het was ook de eerste keer dat ik een specifiek toestel gebruikte om een analyse te doen. Het was ook eerst moeilijk om het toestel optimaal in te stellen zodat ik een goede analyse kon doen. Nadat ik alles wat door had, ben ik toch wel vertrokken met de analyses voor de validatie. Tijdens de stage heb ik mij wel geamuseerd. Elke dag is het vrij rustig, de collega's zijn zeer behulpzaam en iedereen werkt hier op zelfstandige basis. Dit is voor mij een ideale werkomgeving. Om de kans te hebben dat ik hier bij SGS een stage mag doen is een grote opportuniteit. Er was vooraf gezegd dat ik drie weken lang monstervoorbereiding mocht doen. Dus wanneer ik te horen kreeg dat ik een validatieproject in de plaats mocht doen, vond ik dit erg interessant omdat je dan echt gaat onderzoeken of iets wel mogelijk is om te doen op basis van gegeven criteria. Tijdens het validatieproject heb ik geleerd hoe de cold vapor techniek werkt en dat het een verschil maakt om nauwkeurig te werk te gaan met standaarden, stalen en reagentia. Tijdens het maken van het stageverslag heb ik ook geleerd hoe je van je data ook van alles kan berekenen met formules die wij nog niet hadden gezien op school.

4.6. Bibliografie

Aerts, H. (2020). Spectrometrie. In *Cursus Analytische Chemie 6TCH* (p.127-212)

Kubachka, K., & Caruso, J. (2018). Limit of detection - an overview.

www.sciencedirect.com. Geraadpleegd op 29 maart 2022, van

[https://www.sciencedirect.com/topics/nursing-and-health-professions/limit-of-detection#:~:text=The%20limit%20of%20detection%20\(LOD,%25%20certainty\)%20%5B24%5D](https://www.sciencedirect.com/topics/nursing-and-health-professions/limit-of-detection#:~:text=The%20limit%20of%20detection%20(LOD,%25%20certainty)%20%5B24%5D)

4.7. Slotwoord

In het derde jaar ben ik vanuit het ASO binnengestroomd om de richting chemie te kunnen volgen. Doorheen de vier jaren op VITO heb ik top op de dag vandaag geen spijt van mijn keuze om een technische richting te volgen. Elke dag dat ik in het labo sta en iets kan doen met gevaarlijke stoffen is voor mij echte chemie, iets wat op veel andere scholen niet denkbaar zou zijn.

Dat ik mijn stage mocht doen bij SGS was een grote opportuniteit. Er was eerst gezegd dat ik in het labo meeloop met de monstervoorbereiding totdat ik toch de opdracht mocht doen waarbij ik een validatie mocht uitvoeren met behulp van instrumentele analyse. De interesse van instrumentele analyse is bij mij gebleven na de stageperiode.

Voor mijn GIP, wanneer wij voor het eerst de toelichtingen hadden doorgenomen in het begin van het jaar, had ik eigenlijk wat schrik van deze opdracht. Maar doorheen het schooljaar werd ik wel goed geïnformeerd van wat mij verwacht werd. Er werd wel streng verbeterd door mijn GIP-begeleidster mevrouw Aerts, maar ik kreeg wel zeer goede feedback terug van haar om een goed eindwerk te kunnen opstellen.

Voor volgend jaar ben ik wel zeker dat ik verder wil studeren. Ik zit nog wel te twijfelen of ik een masteropleiding wil gaan doen of dat ik een professionele bachelor wil gaan volgen. Na de stageperiode van drie weken zit ik toch te denken om waarschijnlijk een professionele bachelor te volgen in de AP-hogeschool in Antwerpen. De grote reden is dat ik wel graag in het labo sta en bij een professionele bachelor heb je nog veel praktijk in de opleiding zelf. Als ik het toch nog zie zitten om nog een masteropleiding te willen doen, kan ik nog steeds na drie jaar een schakelprogramma nemen.

Na vier jaren op het VITO ben ik zeer blij om mijn laatste jaar te mogen afsluiten op een school waarvan het onderwijs zeer goed is.