

Plan van aanpak

Validatie van verschillende methodes op de ICP-OES van metalen in organische en anorganische monsters

23-04-2019

Auteur: Amina Sufi



Afstudeeropdracht:

Auteur

Naam: Amina Sufi
Studentnummer: s1083826

Gegevens instituut:

Naam bedrijf: Saybolt
Afdeling: A.S Vlaardingen
Adres: Stoomloggerweg12, 2133 KT Vlaardingen
Stagebegeleider: Ing. Tim Voorend
Stageperiode: 01-09-2018 t/m 30-04-2019
Paraaf:



Gegevens opleidingsinstituut

Naam school: Hogeschool Leiden
Adres: Zernikedreef 11, 2333 CK Leiden
Afdeling: Applied Science
Opleiding: Chemie
Specialisatie: Analytische chemie
Afstudeerbegeleider: Bert Mast



Dankwoord

Deze scriptie is geschreven in het kader van mijn afstudeerstage bij Saybolt. Tevens vormde dit onderzoek in mijn ogen een ideale combinatie van theorie en praktijk. Mijn stage was de laatste fase van mijn opleiding Hoger laboratorium onderwijs met Chemie als afstudeerrichting.

De stage liep van april 2017 tot april 2018. Deze stage heb ik tot een goed einde kunnen brengen onder meer door mijn stagebegeleider T. Voorend die mij goed heeft begeleid en altijd klaar stond bij het beantwoorden van mijn vragen.

Ik wil graag alle collega's bedanken die behulpzaam zijn geweest bij het tot stand komen van mijn scriptie.

Daarnaast wil ik de docenten van de opleiding Chemie bedanken voor de leuke en leerzame studietijd.

Tot slot wil ik mijn familie en vrienden bedanken voor jullie steun. Jullie hielden mij altijd gemotiveerd en optimistisch.

Amina Sufi

Leidschendam, 02 april 2019

Inhoud

Afstudeeropdracht:.....	1
Dankwoord	3
Abstract	7
Afkortingslijst:.....	8
1. Inleiding	9
1.1 Saybolt	9
1.2 Begeleiding	10
1.3 Werkzaamheden	10
2. Opdracht	11
2.1 Doel.....	11
2.2 Theorie.....	12
2.2.1 ICP achtergrondinformatie.....	12
2.2.2 Monster achtergrondinformatie stookolie.....	16
2.2.3 Monster achtergrondinformatie smeerolie	19
2.3 Anorganische methode	20
2.3.1 IP501	20
2.4 Organische methode.....	21
2.4.1 ASTM D 4951.....	21
2.5 Prestatiekenmerken.....	22
2.5.1 Precisie	22
2.5.2 Juistheid	22
2.5.2 Herhaalbaarheid	22
2.5.3 Reproduceerbaarheid	23
2.6.3 Uitbijter	23
2.5.4 Detectiegrens	23
2.5.5 Bepalingsgrens	23
2.5.6 Lineariteitsbepaling	23
2.5.7 Interferenties	24
2.6 Statistiek	26
2.6.1 Gemiddelde.....	26
2.6.2 Standaardafwijkingen	26
2.7.1 Precisie IP501	27
2.7.2 Juistheid IP501	27

2.7.3 Herhaalbaarheid IP501.....	28
2.7.4 Reproduceerbaarheid IP501.....	28
2.8.1 Precisie ASTM D4951	29
2.8.2 Juistheid ASTM D4951.....	29
2.8.3 Herhaalbaarheid ASTM D4951	30
2.8.4 Reproduceerbaarheid ASTM D4951	30
3. Experimenteel.....	31
3.1 Chemicaliën.....	31
3.2 Materialen.....	31
3.3 Apparatuur.....	31
3.3 Software.....	31
3.4 Monster opslag	31
3.5 Geadviseerde parameters	32
3.6 Analyse.....	33
3.6.1 IP501	33
3.6.2 ASTM D4951	36
4. Resultaten en discussie.....	38
4.1 IP501	38
4.1.1 Instellingen IP 501.....	38
4.1.2 Interferenties IP 501	39
4.1.3 Precisie IP 501	43
4.1.4 Juistheid IP 501	44
4.1.5 Herhaalbaarheid IP 501.....	50
4.1.6 Reproduceerbaarheid IP 501.....	51
4.1.7 Detectiegrens IP 501	52
4.1.8 Lineariteit IP 501	53
4.1.9 IP 501 samengevat	55
4.2 ASTM D4951	57
4.2.1 Instellingen ASTM D4951	57
4.2.2 Interferenties ASTM D4951.....	59
4.2.3 Precisie ASTM D4951	61
4.2.4 Juistheid ASTM D4951.....	62
4.2.5 Herhaalbaarheid ASTM D4951.....	66
4.2.6 Reproduceerbaarheid ASTM D4951.....	67

4.2.7 Detectiegrens ASTM D4951	68
4.2.8 Lineariteit ASTM D4951	69
2.2.9 ASTM D4951 samengevat	71
5. Conclusie.....	72
IP 501 anorganisch	72
ASTM D4951 organisch	72
6. Aanbevelingen	73
IP501 anorganisch.....	73
ASTM D4951 organisch	73
7. Literatuur	74
8. Bijlagen	76
Bijlage A. Gebruikte chemicaliën	76
Bijlage A.1 Specificatie gebruikte chemicaliën	76
Bijlage A.2 Gevaren chemicaliën	77

Abstract

Saybolt is a petrochemical company that invest in different types of oils and fuels. Saybolt Vlaardingen has purchased a new Perkin Elmer Optima 8300 ICP-OES (Inductively coupled plasma optical-emission spectrometry) that must be validated. The ICP-OES is used to analyze metals in petroleum products. This type of ICP-OES can be analyzed both inorganically and organically. The purpose of this research is to be able to comply with and validate the IP 501 and ASTM 4951 method.

A number of performance characteristics are described in the IP 501 and ASTM D4951 that must be met. The performance characteristics that are considered are precision, accuracy, repeatability, reproducibility, detection limit, determination limit, linearity determination and interferences. The most important part for Saybolt from the validation is to investigate what the lowest detection limits are. This involves the optimization of the method. There are two main methods used to analyze the samples. The IP 501 method analyzes inorganic by means of a destruction. The other method ASTM D4951 organically analyzes by means of a direct dilution in an organic solvent. Saybolt has two different types of torches available one for certain samples dissolved in water or one for organic basis. The elements are measured at different wavelengths and on the basis of interferences it is determined which wavelength is suitable for which element.

Following series of validations for IP 501 as aluminium (396,153 nm), calcium (317,933 and 315,887 nm), iron (259,939 and 308,204 nm), nickel (231,604 and 232,003 nm), phosphorus (214,914 and 213,617 nm), silicon (251,611 and 288,158 nm), vanadium (310,230 and 311,071 nm) and zinc (213,857 and 206,200 nm) did meet the lower bound level of <1 PPM.

Sodium did not meet the lower bound level of <1PPM. The elements that are not described in IP 501 such as cadmium, potassium, magnesium and lead are the suitable wavelengths and meet also the lower bound level of <1PPM.

The elements that are not described in IP 501 such as cadmium (228,802 and 214,440 nm), chromium (205,2560 and 267,716 nm), copper (324,752 and 327,393 nm), potassium (766,490 nm), magnesium (280,271 and 279,0777 nm) and lead (217.00 and 283.306 nm) did also meet the lower bound level of <1 PPM.

The elements according to ASTM D4951 such as calcium 317,933, magnesium 285,213 nm, phosphorus 214,914 nm and zinc 213,434 are the appropriate wavelengths to be reported. The lower limit of these four elements at this wavelength is less than 5 PPM.

It has been concluded that the highest measured intensity will have to be reported.

Afkortingslijst:

°C:	Celsius
Aux:	Auxiliary gas flow L/min
ASTM:	Amerikaanse standaardisatieorganisatie (American Society for Testing and Materials)
CRM:	Referentie materiaal (Certified Reference Materials)
EN:	Europese norm
ICP-OES:	Inductief gekoppelde plasma optische-emissie spectrometrie
IP:	Engelse standaardisatieorganisatie (Institute of Petroleum)
M%:	Massa percentage
Mg/Kg:	Milligram per kilogram
Mg/L:	Milligram per liter
Mass%:	Massa procent
Neb:	Nebulizer gas L/min
NEN:	Nederlandse norm
PPB:	part per billion
PPM:	parts per million
RF:	Radio frequency

1. Inleiding

1.1 Saybolt

Saybolt is een petrochemische bedrijf wat onderzoek doet in oliën en brandstoffen. De producten voor kwalitatief/kwantitatief analyse zijn ruwe aardolie, olieproducten, chemicaliën, plantaardige oliën en biobrandstoffen. Het bedrijf voorziet 's werelds grootste, nationale en onafhankelijke oliemaatschappijen van haar diensten. De opdrachtgevers van Saybolt Nederland B.V. analyseren voornamelijk ruwe aardoliën.

In Nederland zijn er verder nog 6 locaties gevestigd in Amsterdam, Dordrecht, Rotterdam Botlek, Rotterdam Endorama, Rotterdam Europoort en Vlissingen.

Saybolt Vlaardingen verschilt t.o.v. de andere vestingen omdat het geen inspectie gerelateerde werkzaamheden uitvoert. Grootste werk uit Vlaardingen komt uit assay werk(destillatie werk). Hieruit worden er verschillende fracties gemaakt en geanalyseerd voor de klanten. Zo weten de klanten wat ze kunnen verwachten en aan de hand van de waardes kunnen ze het product verkopen. Daarnaast krijgt Saybolt ook veel werk van klanten uit het buitenland of binnenland om bepaalde monsters te analyseren voor bepaalde testen.

In 1898 werd het bedrijf Saybolt opgericht door Edward Saybolt in Philadelphia in de Verenigde Staten.⁽²⁾ In 1997 is Saybolt International B.V. overgenomen door Core Laboratories. Nadat Saybolt een onderdeel werd van Core Laboratories is het wereldwijde netwerk nog groter geworden. Saybolt is een internationaal bedrijf met 144 vestigingen over de hele wereld zie figuur 1.



Figuur 1. Laboratorium van Duyn²

1.2 Begeleiding

Mijn stagebegeleider is Tim Voorend en is de assistent laboratorium manager van Vlaardingen. Tim gaat voornamelijk mij begeleiden in het onderzoek en ondersteunen het praktische gedeelte. Oscar Kuhn zal mij gaan ondersteunen bij het schrijven van mijn scriptie. Verslagen schrijven is niet mijn sterkste punt vandaar dat Oscar mij gaat assisteren.

1.3 Werkzaamheden

Het is de bedoeling dat ik eerst begin met de methodes te lezen. Hierna ga ik meekijken met een collega en daarna wil ik de analyses zelf uitvoeren. Hoe een ICP werkt is al bekend en ik wil mij nu zelf gaan verdiepen in de ICP instellingen en het bouwen van een methode zodat deze robuust is en bruikbaar voor iedereen.

2. Opdracht

2.1 Doel

Saybolt Vlaardingen heeft een nieuwe Perkin Elmer Optima 8300 ICP-OES (Inductief gekoppelde plasma optische-emissie spectrometrie) aangeschaft die gevalideerd moet worden. De ICP-OES wordt gebruikt om metalen te analyseren in aardolie producten. Dit type ICP-OES kan zowel anorganisch als organische geanalyseerd worden.

Het doel van dit onderzoek is om te kunnen voldoen aan de methode IP 501 en ASTM 4951 en deze te valideren. In de IP 501¹⁰ en ASTM D4951¹¹ staan een aantal prestatiekenmerken beschreven waaraan voldaan moet worden.

De prestatiekenmerken die worden bekeken zijn de precisie, juistheid, herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid, detectiegrens, bepalingsgrens, lineariteitsbepaling en interferenties. Het belangrijkste onderdeel voor Saybolt uit de validatie is het onderzoeken wat de laagste detectielimieten zijn. Hierbij komt het optimaliseren van de methode aan de orde. Uitleg van deze prestatiekenmerken komen later aan de orde (zie 2.5)

Voor de validatie worden de volgende prestatiekenmerken behandeld:⁵

- Precisie
- Juistheid
- Herhaalbaarheid
- Reproduceerbaarheid
- Detectiegrens /bepalingsgrens
- Lineariteitsbepaling

Er zijn twee hoofdmethoden die worden gebruikt voor het analyseren van de monsters. De methode IP 501 analyseert anorganisch d.m.v. een destructie. De andere methode ASTM D4951 analyseert organisch d.m.v. een directe verdunning in een organische oplosmiddel.

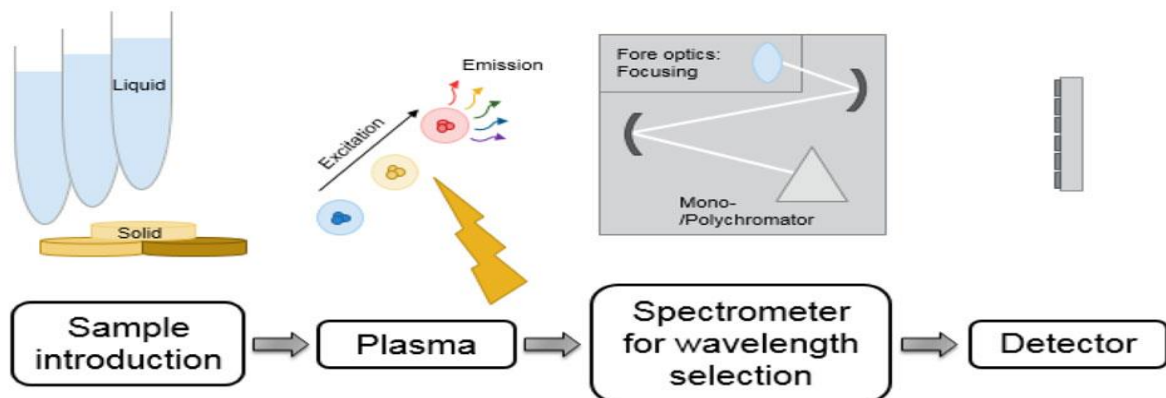
Saybolt heeft twee verschillende type toortsen ter beschikking. Voor bepaalde monsters opgelost in water of organische basis wordt de keuze gemaakt voor slot 1 of slot 2 waarbij toorts slot 1 is geschikt voor anorganisch en toorts slot 2 geschikt voor organisch. De elementen worden gemeten op verschillende golflengtes en aan de hand van interferenties wordt er bepaald welke golflengte geschikt is voor welk element.

2.2 Theorie

2.2.1 ICP achtergrondinformatie

2.2.1.1 Sample introductie

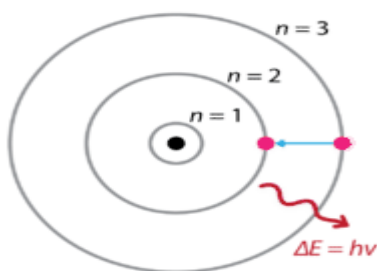
Een Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) is een techniek die wordt gebruikt voor de detectie van ongeveer 70 elementen. De te analyseren oplossing wordt verstoven tot een aerosol via een proces dat bekend staat als verneveling en door de draagas (argon) naar het inductief gekoppeld plasma geleid (zie afbeelding 2.)



Afbeelding 2: Flowdiagram ICP-OES³

2.2.1.2 Plasma

Het opgeloste monster wordt verstuift en naar het plasma getransporteerd waar het wordt gesolvateerd (verwijdering van het oplosmiddel), verdampt, verstoven en geëxciteerd en / of geïoniseerd door het plasma. De temperatuur in het plasma is zeer hoog, namelijk 6000 K tot 10000 K. Vanwege de thermische energie die de elektronen opnemen, bereiken ze een hogere "geëxciteerde" toestand.⁴ De aangeslagen atomen en ionen zenden hun karakteristieke straling en wanneer de elektronen terugvallen naar het grondniveau wordt energie vrijgemaakt als licht (fotonen). De uitgezonden fotonen stralen golflengten uit die kenmerkend zijn voor hun respectieve elementen.⁴ (zie afbeelding 3.)



Afbeelding 3: Bohr model van een atoom⁵

Elk element heeft een eigen karakteristiek emissiespectrum dat wordt gemeten met een spectrometer.

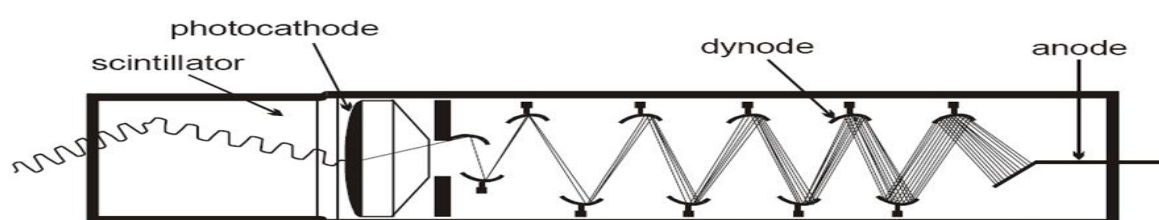
2.2.1.3 Spectrometer

De spectrometer bestaat uit twee secties, de vooroptiek en een mono- of polychromator (zie afbeelding 2.) Wanneer het licht de mono- of polychromator verlaat, wordt het gericht op de detector en worden de afgeleide signalen verwerkt om de elementaire samenstelling te kwantificeren.³

De lichtintensiteit van de golflengte wordt gemeten en met een kalibratie berekend in een concentratie.⁴

2.2.1.4 Detector

De detector die vaak gebruikt wordt voor de ICP-OES is de photomultiplier tube (PMT). Het bestaat uit een fotogevoelige kathode, anode en verschillende dynodes. (zie afbeelding 4.) Fotonen die de buis binnenkomen treffen de kathode in emissie van elektronen. De elektronen worden versneld naar de eerste dynode, die positiever is dan de kathode. De elektronen die de eerste dynode treffen, resulteren in verschillende elektronen voor elk invallend elektron. Het proces herhaalt zich van de ene dynode naar de volgende en resulteert elk foton in de productie van 10^6 secundaire elektronen.⁶

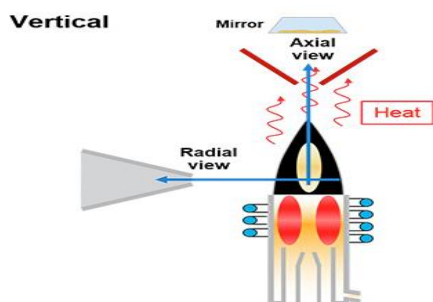


Afbeelding 4: Schematische weergave PMT⁶

De gemeten elektrische stroom aan de anode wordt dan gebruikt als een relatieve maat voor de intensiteit van de straling die de PMT bereikt. Aan de hand van deze spectra kan er zowel kwantitatieve als kwalitatieve informatie vergaard worden.⁶ Op het lab hebben zijn er twee detectoren ter beschikking namelijk een voor de lagere en de hogere meetgebied.

2.2.1.5 Toorts

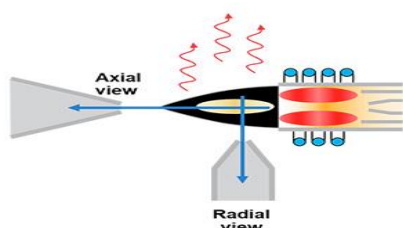
Er zijn doorgaans twee toortsschakelingen beschikbaar in ICP-OES-systemen, die elk worden gerealiseerd via een afzonderlijk instrument. De ICP-OES is in staat zowel axiaal en radiaal tegelijkertijd te analyseren wordt ook een met dubbele weergave instrument genoemd.³



Afbeelding 5: Toorts plasma radiaal³

Het radiale plasmabeeld (zie afbeelding 5.) biedt minder gevoeligheid dan het axiale beeld; het heeft echter de voorkeur bij het analyseren van moeilijke monsters, zoals organische stoffen of zeer grote hoeveelheden opgeloste zouten. Dit is bij bepaalde monsters van toepassing die bijvoorbeeld veel zouten (elementen) bevatten. De toorts is verticaal uitgelijnd en het axiale plasma wordt vanaf de zijkant waargenomen.⁷

Horizontal



Afbeelding 6: Toorts plasma axiaal³

Het axiaal(zie afbeelding 6.) bekeken plasma biedt een grotere gevoeligheid en betere detectielimiet dan het radiaal beeld. Omdat het plasma over zijn gehele lengte wordt bekeken, neemt de hoeveelheid waargenomen licht van zowel de achtergrond- als de achtergrondemissies toe. Daarom heeft deze weergave een hogere gevoeligheid voor spectrale interferenties.⁴ De hitte en dampen uit het plasma worden naar boven gehaald en blijven de spiegels in het vooroptiek schoon en onbevooroordeeld door warmte. Deze configuratie wordt gebruikt voor relatief schone waterige monsters.⁷ Er wordt vooral op het lab gemeten axiaal gemeten.

2.2.1.6 Dual view

Meer recent zijn systemen met dual view systems (dubbele weergave systemen) op de markt gebracht met behulp van 3 spiegels. Bij het ontwerp van deze systemen met dual view moet een van de spiegels beweegbaar zijn om axiaal of radiaal te kunnen bekijken. De beweegbare spiegel beweegt in positie wanneer radiaal beeld vereist is en weer uit wanneer axiaal beeld wordt gebruikt. Er moeten daarom twee afzonderlijke runs worden uitgevoerd om hetzelfde monster te analyseren met behulp van beide plasmaweergaven.

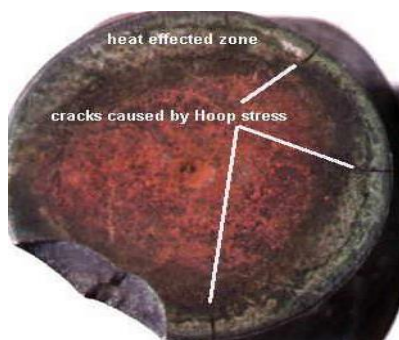
Dit betekent bij een dual view men niet moet vergeten dat het is geoptimaliseerd voor axiaal beeld en dat de plasma zich bevindt in een horizontaal vlak. De toortsen die worden gebruikt voor dual view zijn langer om axiale weergave te kunnen gebruiken. Dit betekent dat problemen zoals een verminderd vermogen van opgeloste vaste stoffen, van zoutproblemen die een snellere verstopping en verontreiniging rond de toorts veroorzaken, toenemen om de stabiliteit op lange termijn te verminderen. Merkwaardig is dat elke spiegel worden aangetast en een signaal van 5-10% verliest. De langere dual view toorts gaat ook niet zo lang mee en kan ongelijkmatige verglazing op de buizen veroorzaken.⁷

2.2.2 Monster achtergrondinformatie stookolie

Stookoliën hebben specificaties die moeten voldoen aan de ISO-8217-2012⁸. Hier staat per type stookolie wat de specificaties zijn.

2.2.2.1 As:

Bij het verbranden en verassen van een stookolie bij hoge temperatuur ontstaat er as. Een monster dat zwaar is zoals stookolie kan meer metalen bevatten dan bijvoorbeeld een gasolie. Een monster moet verast worden om het kunnen meten op de ICP-OES. As in zware stookolie kan een vreemd materiaal bevatten zoals zand, roest, katalysatordeeltjes of anorganische materialen. Anorganische materialen zijn bijvoorbeeld vanadium, nikkel, ijzer, natrium, kalium of calcium en nog veel meer. As kan plaatselijke oververhitting veroorzaken van metalen oppervlakken waaraan ze hechten en dit kan leiden tot corrosie. (zie afbeelding 7.) Overmatige as kan ook leiden tot schurende slijtage van cilindervoeringen, zuigerveren, klepzittingen en injectiepompen.⁸



Afbeelding 7 : Voorbeeld van een slijtage door overmaat as⁹

De grenswaarde van As in stookolie mag ook daarom volgens ISO-8217-2012 niet meer dan 0,100 massa % bevatten.

2.2.2.2 Natrium:

Gevonden in de gecombineerde vorm van keukenzout, NaCl. Het is extreem chemisch actief en kan zeer bijtende stoffen vormen bij normale uitlaatgastemperaturen. Natrium werkt als een pasta (flux) voor vanadiumslak. In gesmolten vorm kan natrium / vanadium as gelegeerd staal aantasten. Wanneer deze voorwaarde ongecontroleerd blijft, corrosie op hoge temperatuur, oververhitting en uiteindelijk afbranden van uitlaatkleppen, klepvlakken en zuigerkronen veroorzaken. (zie afbeelding 8.) Natrium kan voor een groot deel uit de aardolie worden verwijderd door water te wassen met ongeveer 5% water gevolgd door centrifugeren om het water te verwijderen.⁹

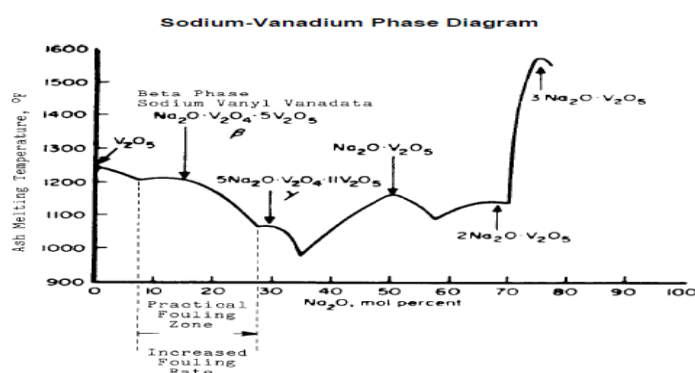


Afbeelding 8: Aangetast staal door overmaat natrium⁹

De grenswaarde van natrium in stookolie mag ook daarom volgens ISO-8217-2012 niet meer dan 100 PPM bevatten.

2.2.2.3 Vanadium:

Het vanadiumgehalte varieert sterk in zware stookoliën, afhankelijk van de aardolie die door de raffinaderij worden gebruikt. Verantwoordelijk voor versnelde afzettingen en corrosie bij hoge temperaturen van motoronderdelen. Vanadium wordt verbrand op een of meer van zijn oxidevormen, grotendeels afhankelijk van de hoeveelheid overtollige lucht. (zie afbeelding 9.)⁹



Afbeelding 9: Natrium-vanadium fase diagram⁹

Vanadiumpentoxide (V₂O₅) dat geadsorbeerd wordt op oppervlakken die kraken veroorzaken. Het bouwt ook op het veroorzaken van corrosie en het vormen van keiharde afzettingen die extreem moeilijk te verwijderen zijn. Wanneer vanadiumpentoxide wordt gecombineerd met natrium- of nikkeloxiden, treedt er corrosie op bij lagere temperaturen en neemt de levensduur van de uitlaatklep af. Daarom is de vanadium / natriumverhouding en vanadium/nikkelverhouding in sommige specificaties vereist. ⁹De grenswaarde van vanadium in stookolie mag ook daarom volgens ISO-8217-2012 niet meer dan 300 PPM bevatten.

2.2.2.4 Aluminium/Silicium:

Harde schurende deeltjes, zoals aluminiumoxide / silica (poederkatalysator) zijn afkomstig van de raffinaderij wanneer deze poederkatalysator wordt toegevoegd aan de lading aardolie voor fluid catalytic cracking. Het wordt ook catalytic fines genoemd. De gemiddelde deeltjesgrootte, evenals de concentratie, heeft grote invloed op de slijtage van motoronderdelen. Kleine katalysatordeeltjes veroorzaken typisch versnelde slijtage in injectiepompen en injectoren. De katalysatordeeltjes met grotere afmeting veroorzaken typisch zeer versnelde slijtsnelheden in het cilinder van de motor. (zie afbeelding 10.)⁹ De grenswaarde van aluminium/silicium in stookolie mag ook daarom in totaal volgens ISO-8217-2012 niet meer dan 60 PPM bevatten.



Afbeelding 10: Slijtage aan metaal door overmaat aluminium/silicium⁹

2.2.2.5 Calcium, Fosfor en Zink

Smeeroliën bevatten vaak veel een combinatie van calcium, fosfor en zink. Stookoliën worden daarom ook gecontroleerd op deze drie elementen of het geblend is met smeerolie. De grenswaarde van calcium, fosfor en zink in stookolie mag ook daarom volgens ISO-8217-2012 niet meer dan 30 PPM per element bevatten.

2.2.2.6 Nikkel

Nikkel wordt verbrand op een of meer van zijn oxidevormen, grotendeels afhankelijk van de hoeveelheid overtollige lucht. Nikkeloxide veroorzaken typisch versnelde slijtage in injectiepompen, injectoren, en uitlaatklep. De grenswaarde van nikkel in stookolie mag ook daarom volgens ISO-8217-2012 niet meer dan 30 PPM bevatten.

2.2.2.7 IJzer

IJzer wordt puur gecontroleerd of de leidingen en raffinaderijen is gaan roesten. Als er een verhoging treedt aan ijzer zal de productie moeten worden stopgezet en onderhoud gepleegd moeten worden. De grenswaarde van ijzer in stookolie mag ook daarom volgens ISO-8217-2012 niet meer dan 30 PPM bevatten.

Extra elementen waar Saybolt in geïnteresseerd is (zie 2.2.2.8 tot 2.2.2.11)

2.2.2.8 Cadmium en Chroom

Cadmium en Chroom zijn zware metalen die ongewenst zijn. Klanten vragen vaak extra deze elementen om zeker van te zijn of de stookolie vervuild zijn. Er is geen grenswaarde van deze elementen bekend omdat deze niet zijn opgenomen in de bunkerspecificaties van ISO-8217-2012.

2.2.2.9 Kalium

Kalium is net als natrium een zout en ongewenst. Het is extreem chemisch actief en kan zeer bijtende stoffen vormen bij normale uitlaatgastemperaturen. Er is geen grenswaarde van deze elementen bekend omdat deze niet zijn opgenomen in de bunkerspecificaties van ISO-8217-2012.

2.2.2.10 Koper en Lood

Koper en lood worden vaak als legering samengesteld. Klanten vragen vaak extra deze elementen om zeker van te zijn of de stookolie vervuild zijn. Er is geen grenswaarde van deze elementen bekend omdat deze niet zijn opgenomen in de bunkerspecificaties van ISO-8217-2012.

2.2.2.11 Magnesium

Magnesium bindt vaak aan chloride en chemisch actief en kan zeer bijtende stoffen vormen bij normale uitlaatgastemperaturen. Er is geen grenswaarde van deze elementen bekend omdat deze niet zijn opgenomen in de bunkerspecificaties van ISO-8217-2012.

Saybolt A.S Vlaardingen

2.2.3 Monster achtergrondinformatie smeerolie

Voor smeeroliën worden sommige elementen toegevoegd als additief aan het monster om gunstige prestaties te leveren.¹¹

2.2.3.1 Calcium

Calcium wordt als additief toegevoegd in wasmiddelremmers en dispergeermiddelen.

2.2.3.2 Fosfor

Fosfor wordt als additief toegevoegd in antiroestmiddelen, additieven voor extreme druk en anti-slijtage.

2.2.3.3 Zink

Zink wordt als additief toegevoegd in anti-oxidant, corrosieremmers, anti-slijtage additieven, detergenten, tandwielsmeermiddelen, vliegtuig motoroliën, turbineoliën, , dieselmotoren voor spoorwegen en remsmeermiddelen.

2.2.3.4 Magnesium

Ten slot wordt magnesium als additief toegevoegd in wasmiddelremmers.

2.3 Anorganische methode

2.3.1 IP501

IP 501¹⁰ wordt gebruikt om metalen in stookolie te bepalen. Dit wordt door middel van een verassing uitgevoerd. De methode is geschreven voor 9 elementen (aluminium, calcium, fosfor, ijzer, natrium, nikkel, silicium, vanadium en zink). Normaliter bevat stookolie niet veel metalen en komt het in lage concentraties voor. Dit geldt niet voor Vanadium dit kan juist in hoge concentraties voorkomen. Het meetbereik is afkomstig uit de IP501 van te bepalen elementen en zijn weergegeven in tabel 1.¹⁰ Echter is Saybolt geïnteresseerd in een lager meetbereik en door te valideren volgens conform IP501, is het de bedoeling dat er een bereik vanaf 1 PPM wordt behaald wordt. Saybolt hanteert momenteel een ondergrens aan van 1 PPM voor alle 15 elementen.

Tabel 1. :Meetbereik van te bepalen elementen volgens IP501¹⁰ en Saybolt in PPM

<i>Element</i>	<i>Meetbereik PPM volgens IP501</i>	<i>Verwachtte meetbereik PPM volgens Saybolt</i>
<i>Aluminium</i>	5 tot 150	1 tot 150
<i>Silicium</i>	10 tot 250	1 tot 250
<i>Natrium</i>	1 tot 100	1 tot 100
<i>Vanadium</i>	1 tot 400	1 tot 400
<i>Nikkel</i>	1 tot 100	1 tot 100
<i>Ijzer</i>	2 tot 60	1 tot 60
<i>Calcium</i>	3 tot 100	1 tot 100
<i>Zinck</i>	1 tot 70	1 tot 70
<i>Fosfor</i>	1 tot 60	1 tot 60

Saybolt is echter ook geïnteresseerd in 6 andere elementen die kunnen voorkomen in een stookolie. De elementen die ook worden bepaald zijn cadmium, chroom, kalium, koper, lood en magnesium. Het meetbereik die Saybolt wilt behalen zijn weergegeven in tabel 2.

Tabel 2.:Meetbereik volgens IP 501 te bepalen overige 6 elementen van Saybolt in PPM

<i>Element</i>	<i>Verwachtte meetbereik PPM volgens Saybolt</i>
<i>Cadmium</i>	1 tot 100
<i>Chroom</i>	1 tot 100
<i>Kalium</i>	1 tot 100
<i>Koper</i>	1 tot 100
<i>Lood</i>	1 tot 100
<i>Magnesium</i>	1 tot 100

De stockoplossing die wordt gebruikt op het lab is de custom standaard. De custom standaard is een standaard die op aanvraag speciaal is samengesteld. De custom standaard bevat 15 componenten namelijk aluminium, cadmium, calcium, chroom, fosfor, ijzer, kalium, koper, lood en magnesium, natrium, nikkel, silicium, vanadium en zink. Er wordt aangeraden om glaswerk te vermijden en gebruik te maken van plastic. Glas bevat namelijk Silicium en kan dit problemen geven bij het analyseren.

2.4 Organische methode

2.4.1 ASTM D 4951

ASTM D 4951¹¹ wordt gebruikt om additieve elementen in smeerolie te bepalen.

Er kunnen 9 elementen bepaald worden met de methode ASTM D 4951 namelijk: barium, boor, calcium, fosfor, koper, magnesium, molybdeen, zwavel en zink. Deze elementen zijn verkrijgbaar als één stockoplossing waarvan de concentraties bekend zijn. De custom standaard is op aanvraag besteld en bevat deze 9 elementen. De stockoplossing die vooral wordt gebruikt op het lab is de AM special standaard. De AM special standaard bevat 4 componenten namelijk calcium, fosfor, magnesium, en zink. Deze stockstandaarden worden verdund met kerosine en paraffine olie. De monsters worden zodanig verdund met kerosine en paraffine olie dat het monster altijd 5% olie bevat. De methode werkt met een interne standaard Yttrium die de concentraties van de gemeten elementen corrigeert. Saybolt is geïnteresseerd in een lager meetbereik en door te valideren is het de bedoeling dat er een meetbereik vanaf 1 PPM wordt behaald wordt. De verachtte meetbereik is weergegeven in tabel 3.

Tabel 3. :Meetbereik van te bepalen elementen volgens IP501¹⁰ en Saybolt in PPM

<i>Element</i>	<i>Verwachtte meetbereik PPM volgens Saybolt</i>
<i>Calcium</i>	1 tot 4000
<i>Zinck</i>	1 tot 4000
<i>Fosfor</i>	1 tot 4000
<i>Magnesium</i>	1 tot 4000
<i>Barium</i>	1 tot 4000
<i>Molybdeen</i>	1 tot 4000

Saybolt hanteert momenteel een ondergrens aan van 5 PPM.

2.5 Prestatiekenmerken

De prestatiekenmerken die getoetst worden zijn in tabel 4 weergegeven met daarbij horende methode. De methode IP 501 wordt getoetst op juistheid, herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid, detectiegrens, bepalingsgrens, lineariteitsbepaling en interferenties. De methode ASTM D4951 wordt getoetst op juistheid, herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid en detectiegrens.

Tabel 4. : Getoetste prestatiekenmerken bij verschillende methodes

Prestatiekenmerken	IP 501	ASTM D4951
<i>Juistheid</i>	X	X
<i>Herhaalbaarheid</i>	X	X
<i>Reproduceerbaarheid</i>	X	X
<i>Detectiegrens</i>	X	X
<i>Bepalingsgrens</i>	X	X
<i>Lineariteitsbepaling</i>	X	X
<i>Interferenties</i>	X	X

De prestatiekenmerken worden hieronder uitgelegd. (zie 2.5.1 tot 2.5.7)

2.5.1 Precisie

De precisie is onderverdeeld in de herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid. Om de precisie van het resultaat te bepalen, werd de Z-score berekend. De z-score wordt berekend met behulp van formule 1.

$$Z\text{-score} = \frac{(\text{resultaat} - \text{verwachtignswaarde})}{\text{Standaardafwijking}} \quad (1)$$

2.5.2 Juistheid

De juistheid van een analysemethode is de mate van overeenstemming tussen het gemiddelde van een reeks meetwaarden en de werkelijke waarde of de als werkelijk aangenomen waarde van de te bepalen grootte.¹² Met behulp van CRM materiaal of round robin monsters wordt dit uitgevoerd. Het resultaat dient binnen reproduceerbaarheid grenzen te vallen van de methode.

De juistheid geeft de overeenstemming van het gemiddelde van een reeks waarden en de nominale waarden weer. De juistheid wordt bepaald met formule 2.

$$\text{Juistheid} = \frac{(\text{gemiddelde gemeten concentratie})}{\text{nominale concentratie}} * 100 \quad (2)$$

2.5.2 Herhaalbaarheid

Met herhaalbaarheid wordt bedoeld de precisie verkregen bij uitvoering van alle betreffende metingen door dezelfde analist, met dezelfde meetapparatuur, op zo dicht mogelijk bij elkaar gelegen tijdstippen.¹² Gebruik makend van de monstermatrices dient deze te worden vastgesteld door een monster onder herhaalbaarheids omstandigheden te bepalen (bepaald met meetseries van minimaal 6 metingen). Herhaalbaarheid $2\sigma_{\sqrt{2}}$ dient kleiner of gelijk te zijn aan de herhaalbaarheid zoals vastgelegd in de methode.

2.5.3 Reproduceerbaarheid

Met reproduceerbaarheid wordt bedoeld de precisie verkregen bij uitvoering van alle betreffende metingen onder variabele omstandigheden, dit wil zeggen door verschillende analisten en batches reagentia/standaarden, op verschillende tijdstippen met grotere tussenpozen.¹² Evaluatie eerste lijnscontrole op minimaal tien metingen. Binnen-laboratorium reproduceerbaarheid $2\sigma_R\sqrt{2}$ dient deze kleiner of gelijk te zijn aan de reproduceerbaarheid zoals vastgelegd in de methode.

2.6.3 Uitbijter

De Dixon's toets oftewel Q-toets wordt gebruikt om een verdachte waarde te testen op een uitbijter. Er kan dus besloten worden of een analyseresultaat verworpen wordt of behouden. Het laagste verdachte meetwaarde kan worden berekend op een uitbijter door de onderstaande formule 3.

$$Q = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} \quad (3)$$

Het hoogste verdachte meetwaarde kan worden berekend op een uitbijter door de onderstaande formule 4.

$$Q = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} \quad (4)$$

Waarbij Q het verdachte waarde is en x_1 het hoogste en X_n het laagste waarde.

De kritieke waarde Q_k voor Dixon's Q-toets die hoort bij tien metingen ($\alpha=0.05$) is 0.466.¹⁷

2.5.4 Detectiegrens

De detectielimiet (ook wel aantoonbaarheidsgrens genoemd) is de kleinste hoeveelheid stof of laagste concentratie van de component in het monster die met een bepaalde (en redelijke) statistische waarschijnlijkheid met de analysemethode aangetoond kan worden, met andere woorden waarvan de aanwezigheid nog met een bepaalde (on)zekerheid kan worden vastgesteld. Deze berekening dient plaats te vinden op basis van tien metingen op een monster onder herhaalbaarheids omstandigheden.

2.5.5 Bepalingsgrens

De bepalingsgrens, BG, wordt gedefinieerd als de kleinste hoeveelheid stof of laagste concentratie van de component in het monster die met een bepaalde (en redelijke) precisie en juistheid met de analysemethode gekwantificeerd kan worden, met andere woorden waarvan de meetwaarde nog met een bepaalde (on)zekerheid kan worden vastgesteld. In tegenstelling tot de aantoonbaarheidsgrens is de bepalingsgrens een kwantitatief criterium.¹² Evaluatie op tien metingen waarbij de concentratie van de componenten gelijk is aan 3 keer de verwachte ondergrens

2.5.6 Lineariteitsbepaling

De lineariteit van een analysemethode is de eigenschap dat binnen vastgelegde grenzen er een rechtlijnig verband bestaat tussen de respons en de hoeveelheid (concentratie) van de te bepalen component. Het lineair gebied is het overeenkomstig werkgebied.¹² Aan de hand van de standaarden wordt een kalibratie reeks gemaakt. Vervolgens moet de afwijking van de standaarden t.o.v. de theoretische waarde binnen de herhaalbaarheid vallen.

2.5.7 Interferenties

De interferenties van te bepalen elementen worden onderzocht. Ieder element heeft zijn unieke emissielijnen en spectrale interferenties (zie tabel 5). Fysische eigenschappen van de standaarden en analyse standaarden en analyseoplossingen zoals viscositeit, dichtheid en oppervlaktespanningen kunnen bij verschillen storingen veroorzaken. Deze interferenties treedt vaak op wanneer monsteroplossingen meer dan 10%(v/v) zuur bevat of meer dan 1500 PPM opgeloste bestanddelen bevat worden geanalyseerd ten op zichte van kalibratie standaarden die minder dan 5% (v/v) zuur bevat.¹³

Tabel 5. : Spectrale emissielijnen met daar bijhorende interferenties.¹³

Element	Emissielijn (nm)	Interferentie
Al	308.215	Mn, V, Fe
	396.153	Mo, Cu
	167.022	Fe
Ca	315.887	Co
	317.933	Fe, V
	393.366	
Cd	214.440	Pb
	226.502	Pb
	361.051	Ni
	228.802	Pb
Cr	283.563	Fe, Mo
	284.325	Fe
	357.869	Pb
Cu	327.393	
	324.752	Ti, Fe
Fe	238.863	Co
	238.204	V
	239.562	V, Co
	259.939	
K	404.721	Mg, Ar
	766.490	Zn
Mg	279.077	
	280.271	
	279.553	
	285.213	Fe

Element	Emissielijn (nm)	Interferentie
Na	588.995	
	589.592	Ar
	330.237	Zn
Ni	231.604	Co
	221.648	
	232.003	
	341.476	
P	227.022	
	214.914	Cu, Al, Mg
	178.221	I
	177.434	Cu
Pb	213.617	Cu, Fe, Mo, Zn
	220.353	Al, Co,
	217.000	
Si	283.306	Mg
	251.611	
	212.412	
V	288.158	
	270.093	
	290.880	Fe, Mo, Cr
	310.230	
Zn	311.071	Fe, Mn, Cr
	206.200	Cr,
	213.857	Cu, Ni, Fe
	304.551	

Saybolt A.S. Vlaardingen

Daarnaast is het ook belangrijk om vooraf het oplosbaarheidstabel (zie afbeelding 11) op te zoeken en nagaan of er elementen zijn die niet goed oplossen met bepaalde elementen of zuren. Deze elementen kunnen bijvoorbeeld neerslaan waardoor je resultaten niet meer betrouwbaar zijn.

	OH ⁻	O ²⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	F ⁻	S ²⁻	NO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
Ag ⁺	—	s	s	s	s	g	s	g	s	m	s
Al ³⁺	s	s	g	g	g	g	—	g	—	g	s
Ba ²⁺	g	—	g	g	g	m	m	g	s	s	s
Ca ²⁺	m	—	g	g	g	s	m	g	s	m	s
Cu ²⁺	s	s	g	g	—	g	s	g	s	g	s
Fe ²⁺	s	s	g	g	g	m	s	g	s	g	s
Fe ³⁺	s	s	g	g	—	m	s	g	—	g	s
Hg ²⁺	—	s	g	m	s	—	s	g	s	—	s
K ⁺	g	—	g	g	g	g	g	g	g	g	g
Mg ²⁺	s	s	g	g	g	s	s	g	s	g	s
Na ⁺	g	—	g	g	g	g	g	g	g	g	g
NH ₄ ⁺	—	—	g	g	g	g	—	g	—	g	—
Pb ²⁺	s	s	m	m	s	m	s	g	s	s	s
Sn ²⁺	s	s	g	g	g	g	s	—	—	g	s
Zn ²⁺	s	s	g	g	g	g	s	g	s	g	s

Afbeelding 11: Oplosbaarheid van vaste stoffen en vloeistoffen¹⁴

Waarvan *g* goed oplosbaar, *m* matig oplosbaar en *s* slecht oplosbaar.

2.6 Statistiek

2.6.1 Gemiddelde

Het gemiddelde werd met behulp van de EXCEL-functie: AVERAGE berekend.¹⁵

2.6.2 Standaardafwijkingen

De standaarddeviatie werd met behulp van de EXCEL-functie: STDEV.S berekend.¹⁶

AG: De aantoonbaarheidsgrens werd met behulp van de EXCEL-functie: STDEV.S*2.8 berekend.

RG: De rapportagegrens werd met behulp van de EXCEL-functie: STDEV.S*6 berekend.

BG: De bepalingsgrens werd met behulp van de EXCEL-functie: STDEV.S*10 berekend.

2.7.1 Precisie IP501

De precisie gegeven in tabel 6 en Tabel 7 voor elementen anders dan aluminium en silicium werd bepaald door statistisch onderzoek door IP 367 van de interlaboratorium testresultaten op een matrix van restbrandstoffen dat was ook gebruikt voor de precisie-evaluatie van hetzelfde bereik van elementen behalve fosfor door atomair absorptiespectrometrie en gegeven in IP 470. Het waarden voor aluminium en silicium zijn overgenomen IP 377.

Tabel 6. : Precisie volgens IP501

<i>Element</i>	<i>Herhaalbaarheid PPM</i>	<i>Reproduceerbaarheid PPM</i>
<i>Aluminium</i>	0,066 0 x	0,337 x
<i>Silicium</i>	0,064 3 x	0,332 x
<i>Vanadium</i>	0,6549 x ^{0,6}	1,6799 x ^{0,6}
<i>Nikkel</i>	0,8153 x ^{0,55}	1,6814 x ^{0,55}
<i>IJzer</i>	0,6358 x ^{0,55}	0,9376 x ^{0,55}
<i>Natrium</i>	0,5374 x ^{0,55}	1,0667 x ^{0,55}
<i>Calcium</i>	0,3734 x ^{0,65}	0,6440 x ^{0,65}
<i>Zink</i>	0,3295 x ^{0,7}	0,5082 x ^{0,7}
<i>Fosfor</i>	0,6008 x ^{0,55}	1,2765 x ^{0,55}

Waarvan x de gemiddelde van de resultaten in PPM.

Voorbeelden van werkelijke precisie voor deze testmethode, berekend uit tabel 6 worden in onderstaande tabel 7 en 8 weergegeven als een richtlijn voor de gebruiker.

Van de overige metalen is er afgesproken met de kwaliteit coördinator om een herhaalbaarheid aan te nemen van $0,5000 x^{0,65}$ en reproduceerbaarheid van $1,0 x^{0,65}$ omdat deze waarden dicht tegen de gemiddelde van de overige metalen zitten.

2.7.2 Juistheid IP501

De juistheid geeft de overeenstemming van het gemiddelde van een reeks waarden en de nominale waarden weer. De juistheid wordt bepaald met formule 2 en moet tussen de 80 en 120% liggen.

2.7.3 Herhaalbaarheid IP501

Het verschil tussen twee opeenvolgende testresultaten verkregen door dezelfde operator met hetzelfde apparaten onder constante bedrijfsomstandigheden op identiek testmateriaal zou, in de normale en juiste werking van de testmethode, overschrijdt de gegeven waarde in tabel 7 slechts in één geval op twintig.

Tabel 7. : Herhaalbaarheid volgens IP501

<i>Standaard</i>	<i>Al</i> <i>PPM</i>	<i>Si</i> <i>PPM</i>	<i>V</i> <i>PPM</i>	<i>Ni</i> <i>PPM</i>	<i>Fe</i> <i>PPM</i>	<i>Na</i> <i>PPM</i>	<i>Ca</i> <i>PPM</i>	<i>Zn</i> <i>PPM</i>	<i>P</i> <i>PPM</i>
0,1	0,01	0,01	0,17	0,21	0,16	0,14	0,09	0,08	0,15
0,5	0,03	0,03	0,43	0,54	0,42	0,36	0,25	0,22	0,40
1	0,07	0,06	0,66	0,82	0,64	0,54	0,37	0,33	0,60
5	0,33	0,32	1,72	2,14	1,67	1,41	0,98	0,87	1,58
10	0,66	0,64	2,61	3,25	2,53	2,14	1,49	1,31	2,39
25	1,65	1,61	4,52	5,62	4,39	3,71	2,58	2,27	4,15
50	3,30	3,22	6,85	8,53	6,65	5,62	3,90	3,45	6,28

2.7.4 Reproduceerbaarheid IP501

Het verschil tussen twee afzonderlijke en onafhankelijke resultaten verkregen door verschillende operatoren die werken in verschillende laboratoria op nominaal identieke test materiaal zou, in de normale en correcte bediening van de testmethode overschrijdt de waarden in tabel 8 slechts in één geval op twintig.

Tabel 8. : Reproduceerbaarheid volgens IP501

<i>Standaard</i>	<i>Al</i> <i>PPM</i>	<i>Si</i> <i>PPM</i>	<i>V</i> <i>PPM</i>	<i>Ni</i> <i>PPM</i>	<i>Fe</i> <i>PPM</i>	<i>Na</i> <i>PPM</i>	<i>Ca</i> <i>PPM</i>	<i>Zn</i> <i>PPM</i>	<i>P</i> <i>PPM</i>
0,1	0,03	0,03	0,42	0,47	0,26	3,01	0,07	0,10	0,85
0,5	0,17	0,17	1,11	1,15	0,64	7,29	0,20	0,31	1,38
1	0,34	0,33	1,68	1,68	0,94	10,67	0,32	0,51	1,70
5	1,69	1,66	4,41	4,08	2,27	25,85	0,90	1,57	2,76
10	3,37	3,32	6,68	5,97	3,33	37,85	1,41	2,55	3,41
25	8,43	8,30	11,58	9,88	5,51	62,65	2,55	4,84	4,50
50	16,85	16,60	17,56	14,46	8,06	91,72	4,00	7,86	5,55

Waarvan x de gemiddelde van de resultaten in PPM.

2.8.1 Precisie ASTM D4951

De precisie van deze testmethode werd bepaald door statistische analyse van interlaboratorium resultaten. De meeste laboratoria hebben de analyses op drie verdunningsniveaus uitgevoerd, namelijk 1 massa% monster in oplosmiddel, 2 massa% monster en 5 massa% monster. De meeste laboratoria gebruikten een peristaltische pomp en ongeveer de helft van de laboratoria gebruikte achtergrondcorrectie. De precisie is weergegeven in tabel 9.

Tabel 9. :Precisie volgens ASTM D4951

<i>Massa %</i>	<i>Ca</i> <i>Massa %</i>	<i>Mg</i> <i>Massa %</i>	<i>P</i> <i>Massa %</i>	<i>Zn</i> <i>Massa %</i>
<i>Range (m/m%)</i>	0.012-0.18	0.05-0.14	0.05-0.12	0.05-0.13
<i>Massa %</i>	$0.0208 (x + 0.152)^{0.67}$	$0.0624 x^{0.7}$	$0.101 x$	$0.0694 (x + 0.0041)$

Waarvan x de gemiddelde van de resultaten in PPM.

2.8.2 Juistheid ASTM D4951

De juistheid geeft de overeenstemming van het gemiddelde van een reeks waarden en de nominale waarden weer. De juistheid wordt bepaald met formule 2 en moet tussen de 80 en 120% liggen.

2.8.3 Herhaalbaarheid ASTM D4951

Het verschil tussen twee opeenvolgende testresultaten verkregen door dezelfde operator met hetzelfde apparaten onder constante bedrijfsomstandigheden op identiek testmateriaal zou, in de normale en juiste werking van de testmethode, overschrijdt de gegeven waarde in tabel 7 slechts in één geval op twintig.

Tabel 10. : Herhaalbaarheid volgens ASTM D4951

<i>Massa %</i>	<i>Ca Massa %</i>	<i>Mg Massa %</i>	<i>P Massa %</i>	<i>Zn Massa %</i>
<i>Range (m/m%)</i>	0.012-0.18	0.05-0.14	0.05-0.12	0.05-0.13
<i>0.01</i>	0.0043			
<i>0.05</i>	0.0050	0.0020	0.0013	0.0011
<i>0.1</i>	0.0058	0.0032	0.0026	0.0022

2.8.4 Reproduceerbaarheid ASTM D4951

Het verschil tussen twee afzonderlijke en onafhankelijke resultaten verkregen door verschillende operatoren die werken in verschillende laboratoria op nominaal identieke test materiaal zou, in de normale en correcte bediening van de testmethode overschrijdt de waarden in tabel 8 slechts in één geval op twintig.

Tabel 11. : Reproduceerbaarheid volgens ASTM D4951

<i>Massa %</i>	<i>Ca Massa %</i>	<i>Mg Massa %</i>	<i>P Massa %</i>	<i>Zn Massa %</i>
<i>Range (m/m%)</i>	0.012-0.18	0.05-0.14	0.05-0.12	0.05-0.13
<i>0.01</i>	0.0061			
<i>0.05</i>	0.0071	0.0076	0.0051	0.0037
<i>0.1</i>	0.0083	0.0121	0.0101	0.0072

3. Experimenteel

3.1 Chemicaliën

De chemicaliën die gebruikt werden voor het onderzoek is kerosine, paraffineolie, propan-2-ol , toluen, zoutzuur, flux, wijnsteenzuur, salpeterzuur en demiwater.

Er werd gebruikgemaakt van s-21 standaard, yttrium, calcium, fosfor, magnesium, zink, aluminium, cadmium, calcium, chroom, fosfor, ijzer, kalium, koper en loodstandaard.

De specificaties van alle gebruikte chemicaliën staan in bijlage A1.(zie tabel 37) weergegeven. De gevaren van de gebruikte chemicaliën staan in bijlage A2(zie tabel 38).

3.2 Materialen

De materialen die gebruikt werden voor het onderzoek is een brander, tang, handschoenen en een zuurkast. Daarnaast zijn er een aantal onderdelen van de ICP die gebruikt werden voor de analyse en voor onderhoud.¹⁸

3.3 Apparatuur

Daarnaast werd er verschillende apparatuur gebruikt in dit onderzoek. In tabel 12. Staan deze gegevens.

Tabel 12. :Gegevens van de gebruikte apparatuur, merk en serienummer.

<i>Naam</i>	<i>Merk</i>	<i>Serie</i>
<i>ICP-OES</i>	Perkin Elmer	Optima 8300 DV
<i>Toorts voor organische oplossingen</i>	Labking	LK6-31050
<i>Toorts voor anorganische oplossingen</i>	Labking	LK6-30020
<i>Moffeloven</i>	UMEGA	N.V.T
<i>Kookplaat</i>	IKA	C-MAG HS
<i>Analytische balans</i>	Henk Maas	NL-320 C-M

3.3 Software

- De software waarmee gewerkt werd was Syngistinx ICP van de firma Agilent.

3.4 Monster opslag

- Monsters moeten aangeleverd en bewaard worden in glazen of metalen verpakkingen.
- Stookolie of vacuüm gasolie worden eerst opgewarmd tot het vloeibaar genoeg is om het goed te kunnen homogeniseren. Na homogeniseren kan het monster gebruikt worden voor de analyse.
- Ruwe aardolie en lichte producten worden gekoeld bewaard. Deze monsters bevatten namelijk lichte componenten en kunnen ontsnappen als deze niet correct bewaard wordt.
- Overige samples kunnen op kamertemperatuur bewaard worden.

3.5 Geadviseerde parameters

De elementen van de monsters worden geadviseerd te meten bij een bepaalde golflengte die is aangeraden volgens de methode IP 501 en ASTM D 4951. Alle elementen zowel IP 501 als ASTM D4951 werden axiaal geanalyseerd.

De bepaalde en voorgestelde golflengte in nanometer volgens IP 501¹⁰ is in tabel 13 weergegeven.

Tabel 13 : Bepaalde en voorgestelde golflengten van elementen volgens IP 501

Element	Golflengte nm
Calcium	317,93/ 393,36 / 422,67
Fosfor	214,91/ 213,61 / 121,43 / 178,22
Ijzer	259,94
Natrium	589,59/ 588,99
Nikkel	231,60/ 221,68 / 232,00
Vanadium	292,40/ 209,88 / 292,46 / 309,31/311,07
Zink	213,86

Van de overige elementen zijn er ook voorgestelde golflengten volgende de software Syngistinx ICP die geselecteerd kan worden weergegeven in tabel 14. De software heeft voor ieder element ook voorgestelde golflengten opgesteld die eenvoudig toegepast kan worden.

Tabel 14. : Bepaalde en voorgestelde golflengten van elementen volgens de software Syngistinx ICP

Element	Golflengte nm
Cadmium	214,440/ 226,502/ 361,051/ 228,802
Chroom	283,563/ 284,325/ 357,869/ 206,158
Kalium	404,721/ 766,490
Koper	221,459/ 327,393/ 324,52/ 222,778
Lood	220,53/ 217,000/ 261,418/ 283,306
Magnesium	279,077/ 280,271/ 279,553/ 285,213

De bepaalde en voorgestelde golflengte in nanometers volgens ASTM D4951¹¹ is in tabel 15 weergegeven.

Tabel 15 : Bepaalde en voorgestelde golflengten van elementen volgens ASTM D4951

Element	Golflengte nm
Calcium	315,88/ 317,93/ 364,4/ 422,67
Fosfor	177,51/ 178,29/ 213,62/ 214,91/ 253,40
Magnesium	279,08/ 279,55/ 285,21
Zink	202,55/ 206,20/ 213,86/ 334,58/ 481,05

3.6 Analyse

3.6.1 IP501

Op de PC werd het programma Syngistinx ICP window actief gemaakt van de ICP. Via het menu werd de methode gestart. Er werd een nieuwe sequence aangemaakt en een sequence tabel aangemaakt. De methode die gekozen werd in Syngistinx ICP was "IP501" beschreven in IP501. Er werd gecontroleerd of de spoelvat voorzien was van voldoende verdunde salpeterzuur. Dit werd gemaakt door 20mL geconcentreerd salpeterzuur over te brengen in de spoelvat wat en met demiwater aan te vullen tot 2liter. Vervolgens werd er een kalibratieoplossing(zie 3.6.1.2) gemaakt. Voor de analyses werd blanco oplossing als oplosmiddel gebruikt. De blanco oplossing werd gemaakt door 0,4 gram flux en 50 mL tartaarzuur over te brengen in een maatkolf van 100 mL en aangevuld met demiwater. De anorganische slot werd erin gemonteerd en de afvalvat werd eraan gekoppeld. De sequence werd vervolgens gestart via de software.

3.6.1.1 Monstervoorbewerking IP 501

De inweeg hoeveelheid van het monster werd gebaseerd op hoeveelheid as dat verkregen werd na het verassen van het monster. De hoeveelheid as moet tussen de 5 en 50mg bevatten. Er werd tussen de 20 en 50 gram ingewogen voor een monster. Het monster werd overgebracht in een platinaschaal die vooraf gewogen werd. Het monster werd vervolgens verbrandt boven een brander (gele vlam). Als het monster volledig is uitgebrand werd het in een moffeloven gezet van 525 °C. Het monster werd er pas uitgehaald als er alleen as is overgebleven in de platinaschaal. De schaal werd weer terug gewogen om het as gehalte te kunnen bepalen. Hierna werd er 0,4 gram flux(een mengsel van dilithium tetra boraat) in het platinaschaal toegevoegd en in een moffeloven gezet van 900 °C. De flux smelt en er ontstaat een parelsmelt in de platinaschaal. De metalen zitten in de parel opgelost en stolt als de platinaschaal wordt afgekoeld. Er werd ongeveer 50 mL tartaarzuur aan de platinaschaal toegevoegd en op een kookplaat geplaatst. Na verwarmen lost de parel volledig op in het zuur. De opgeloste metalen in de platina schaal werden overgebracht in een maatkolf van 100 mL en aangevuld met demiwater. De monsters zijn vervolgens gereed om gemeten te worden op de ICP-OES.¹⁰

3.6.1.2 Standaard IP 501

De methode(IP 501) schrijft voor dat het kalibratiereeks 5, 10, 25 en 50 mg/L bevatten. Deze kalibratiereeks kan gemaakt uit worden uit een stockstandaard met verschillende elementen of uit single solution standaard. Wanneer aluminium, silicium, vanadium, nikkel, ijzer, natrium, calcium, zink en fosfor samen worden bepaald, is het mogelijk om de 5 mg / l tot 50 mg / l kalibratie-oplossing te combineren, op voorwaarde dat er geen compatibiliteitsproblemen zijn veroorzaakt door de reagentia die worden gebruikt bij de bereiding van standaardoplossingen of verontreinigingsniveaus van de andere elementen. Dit in het bereik van de elementen die bepaald worden en waarschijnlijk onaanvaardbare blanco niveaus van de respectieve elementen veroorzaken¹⁰

Saybolt A.S Vlaardingen

De kalibratielijns voor IP 501 bij Saybolt wordt uit de custom standaard 1000 PPM oplossing gemaakt. Er werd uit de stock een 50PPM stockstandaard gemaakt. Vanuit de 50PPM stockstandaard werd de kalibratiereeks gemaakt(zie tabel 16.)

Tabel 16. :Kalibratiereeks voor IP 501

	<i>Concentratie PPM</i>	<i>Intake 500 PPM(g)</i>	<i>Aangevuld tot (g)</i>
<i>Blanko</i>	0	0	50,00
<i>Std</i>	0,1	0,01	50,00
<i>Std</i>	0,5	0,05	50,00
<i>Std</i>	1,0	0,10	50,00
<i>Std</i>	5,0	0,50	50,00
<i>Std</i>	10,0	1,00	50,00
<i>Std</i>	25,0	2,50	50,00
<i>Std</i>	50,0	5,00	50,00

Standaard 50 PPM wordt alleen gebruikt bij het meten van Vanadium. Stookolie kan veel Vanadium bevatten, vandaar dat de kalibratielijns voor Vanadium van 0 tot 50 PPM gaat. De kalibratielijns van de overige 14 elementen liepen van 0 tot 25 PPM. De 50 PPM standaard werd niet gebruikt voor de overige elementen omdat het invloed heeft op de correlatiecoëfficiënt van de kalibratielijns.

3.6.1.3 Precisie IP 501

Met behulp van een Round-Robin genaamd F61805 werd het monster voorbereid en tien keer geanalyseerd. Het monster werd verast waarbij de hoeveelheid as tussen de 5 en 50mg bevat en ongeveer tien keer verdund.

3.6.1.4 Interferenties IP 501

Er werd uit de single stockstandaarden van 1000 PPM een 1, 10 en 50 PPM single solution standaard gemaakt. Deze standaarden werden verdund en aangevuld met blanco oplossing en tien keer gemeten. Deze standaarden werden op alle mogelijke golflengtes geanalyseerd. Na het analyseren werden de geschikte golflengtes geselecteerd op basis van storingen.

3.6.1.5 Juistheid IP 501

Er werd uit de single stockstandaarden van 1000 PPM een 1 PPM single solution standaard gemaakt. Deze standaarden werden verdund en aangevuld met blanco oplossing en tien keer geanalyseerd ten opzichte van de kalibratielijns.

3.6.1.6 Herhaalbaarheid IP 501

Er werd voor de herhaalbaarheid een checksample genaamd olie112 tien keer geanalyseerd ten opzichte van de kalibratielijns. Het monster werd verast waarbij de hoeveelheid as tussen de 5 en 50mg bevat en ongeveer tien keer verdund.

3.6.1.7 Reproduceerbaarheid IP 501

Er werd voor de reproduceerbaarheid een checksample genaamd olie112 tien keer geanalyseerd door verschillende analisten ten opzichte van de kalibratielij. Het monster werd verast waarbij de hoeveelheid as tussen de 5 en 50mg bevat en ongeveer tien keer verdund.

3.6.1.7 Detectiegrens IP 501

Er werd uit de single stockstandaarden van 1000 PPM een 1 PPM single solution standaard gemaakt. Deze standaarden werden verdund en aangevuld met blanco oplossing en tien keer geanalyseerd ten opzichte van de kalibratielij.

3.6.1.8 Lineariteit IP 501

Er werd uit de custom standaard 1000PPM (zie 3.6.1.2) kalibratiestandaarden gemaakt. De concentratie standaarden bedroeg 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, en 750PPM. De verwachting van de correlatiecoëfficiënt is dat de kalibratielij op een gegeven zal afbuigen.

3.6.2 ASTM D4951

Op de PC werd het programma Syngistinx ICP window actief gemaakt van de ICP. Via het menu werd de methode gestart. Er werd een nieuwe sequence aangemaakt en een sequence tabel aangemaakt. De methode die gekozen werd in Syngistinx ICP was "ASTM D4951" beschreven in ASTM D4951. Vervolgens werd er een kalibratieoplossing(zie 3.6.2.2) gemaakt. Voor de analyses werd kerosine als oplosmiddel gebruikt om de standaarden en monsters mee te verdunnen. Er werd een blanco oplossing gemaakt door 2,25 gram baseoil(paraffineolie) over te brengen in een plastic beker en aangevuld tot 45 gram met kerosine en tot slot werd er 0,90 gram yttrium interne standaard toegevoegd. De organische slot werd erin gemonteerd en de afvalvat werd eraan gekoppeld. Er werd gecontroleerd of de onderdelen van de ICP droog waren. De opstart en afsluit procedure werd toegepast wat later in het verslag tot orde komt(zie 4.1.1). De sequence werd vervolgens gestart via de software.

3.6.2.1 Monstervoorbewerking ASTM D 4951

De monsters werden opgelost in organische oplosmiddel namelijk kerosine en dit kan direct gemeten worden op de ICP-OES. Het organische oplosmiddel moet een laag aromatisch gehalte hebben i.v.m. mogelijke roetvorming in de systeem. Het hoeveelheid monster dat wordt ingewogen hangt af van wat de specificaties zijn van het monster.

3.6.2.2 Standaard ASTM D4951

De kalibratielijijn voor ASTM D4951 werd uit de Conestan AM special (900 PPM) standaard gemaakt. Er wordt ook een interne standaard toegevoegd genaamd Yttrium (500 PPM) die de concentraties corrigeert van de elementen (zie tabel 17.)

Tabel 17. :Kalibratiereeks voor ASTM D4951

	<i>Concentratie mg/kg</i>	<i>Intake AM special (g)</i>	<i>Baseoil (g)</i>	<i>Aangevuld tot (g)</i>	<i>Yttrium 500 PPM (g)</i>
<i>Blanko</i>	0	0	2,25	45,00	0,90
<i>Std</i>	1	0,05	2,25	45,00	0,90
<i>Std</i>	2,5	0,125	2,25	45,00	0,90
<i>Std</i>	5,0	0,25	2,25	45,00	0,90
<i>Std</i>	10,0	0,50	2,25	45,00	0,90
<i>Std</i>	25,0	1,25	2,25	45,00	0,90

De gemeten concentratie van Yttrium in de standaarden en monsters liggen rond de 10 ± 1 PPM liggen.

3.6.2.3 Interferenties ASTM D4951

Er werd uit de single stockstandaarden van 1000 PPM een 1, 10 en 25 PPM single solution standaard gemaakt. Deze standaarden werden verdund en aangevuld tot 2,25 gram met baseoil en vervolgens aangevuld met kerosine en tien keer geanalyseerd. Deze standaarden werden op alle mogelijke golflengtes geanalyseerd. Na het analyseren werden de geschikte golflengtes geselecteerd op basis van storingen.

3.6.2.4 Precisie ASTM D4951

Met behulp van een Round-Robin genaamd LLCS1403 werd het monster verdund aan de hand van de scope en aangevuld tot 2,25 gram met baseoil en tien keer geanalyseerd ten opzichte van de kalibratielijijn.

3.6.2.5 Juistheid ASTM D4951

Er werd uit de single stockstandaarden van 1000 PPM een 5 PPM single solution standaard gemaakt. Deze standaarden werden verdund en aangevuld tot 2,25 gram met baseoil en vervolgens aangevuld met kerosine en tien keer geanalyseerd ten opzichte van de kalibratielijijn.

3.6.2.6 Herhaalbaarheid ASTM D4951

Er werd voor de herhaalbaarheid een checksample genaamd olie193 tien keer geanalyseerd ten opzichte van de kalibratielijijn. Het monster verdund aan de hand van de scope en aangevuld tot 2,25 gram met baseoil.

3.6.2.5 Reproduceerbaarheid ASTM D4951

Er werd voor de reproduceerbaarheid een checksample genaamd olie193 tien keer geanalyseerd ten opzichte van de kalibratielijijn door verschillende analisten. Het monster verdund aan de hand van de scope en aangevuld tot 2,25 gram met baseoil.

3.6.2.6 Detectiegrens ASTM D4951

Er werd uit de single stockstandaarden van 1000 PPM een 1, 2,5, 5 en 10 PPM single solution standaard gemaakt. Deze standaarden werden verdund en aangevuld tot 2,25 gram met baseoil en tien keer geanalyseerd ten opzichte van de kalibratielijijn.

3.6.2.8 Lineariteit ASTM D4951

Er werd uit de custom standaard 1000PPM (zie 3.6.1.2) kalibratiestandaarden gemaakt. De concentratie standaarden bedroeg, 1, 2,5, 5, 10, 25, 50, 100 en 250PPM. De correlatiecoëfficiënt van de kalibratielijijn zal op een gegeven aflopen.

4. Resultaten en discussie

4.1 IP501

4.1.1 Instellingen IP 501

De huidige instelling voor de methode IP 501 is als volgt; plasma op 12, RF op 1400Watt, nebulizer gas op 0,2L/min, auxiliary gas op 0,7L/min, flow(l/min) op 15 en monster volume op 1ml/min. Er werd minimaal 10 seconden gespoeld met verdund salpeterzuur voordat het autosampler naar het volgende monster ging. Een willekeurige standaard bijvoorbeeld 10PPM werd een aantal keren achter elkaar gemeten waarbij de instellingen werden veranderd dat de standaarddeviatie lager werd. Dit werd net zolang herhaald (zie tabel 18.) tot er een optimale standaarddeviatie verkregen werd en dat zou kleiner dan 1% moeten zijn.

Er werd opgemerkt dat de standaarddeviatie van de monsters en standaarden aan de hoge kant viel. De standaarddeviatie van de gemeten monsters en standaarden lagen rond de 5 tot 8% waardoor je geen representatieve waardes verkreeg.

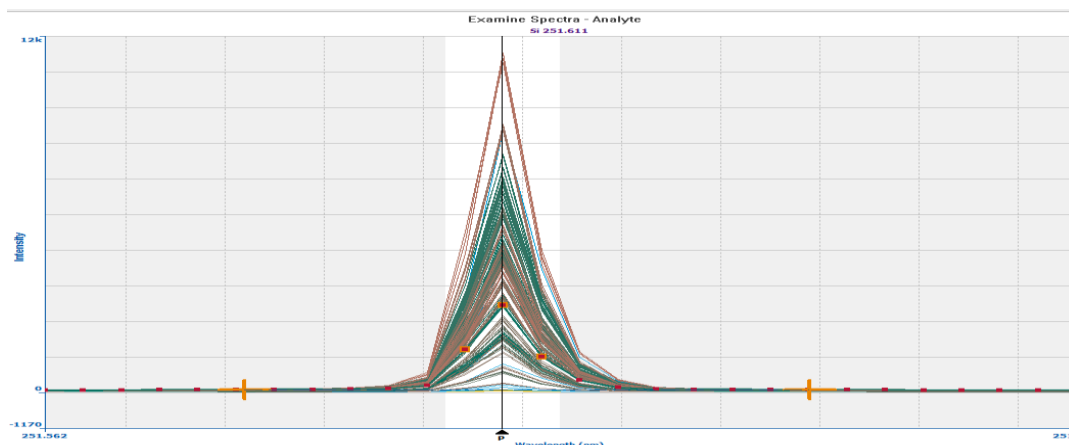
Tabel 18: ICP anorganische instellingen 10PPM

Plasma	RF (W)	Neb (L/min)	Aux (L/min)	Flow (L/min)	Sample (L/min)	STDEV%
15	1500	0,6	1,0	15	1	3-8
15	1500	0,7	1,0	15	1	3-7
15	1500	0,9	1,0	15	1	2-6
15	1500	1,0	1,0	15	1	2-4
15	1500	0,9	1,1	15	1	3-8
15	1500	0,9	1,0	15	0,8	0-4
15	1500	0,9	1,0	15	1,5	0-1

De standaarddeviatie van alle elementen werden kleiner dan 1%, behalve voor fosfor waardoor de standaarddeviatie rond de 5% lag. Deze standaarddeviatie kon niet voor fosfor lager worden gebracht. Fosfor staat bekend als een lastige element. Deze instellingen werd herhaald met een lagere standaardoplossing namelijk 1 en 5 PPM en waardoor de standaarddeviatie ook lager werd dan 1 % behalve voor fosfor. De standaarddeviatie werd lager door de sample volume(L/min) omhoog te brengen en de nebulizer omlaag te brengen.¹⁹ Alle metingen zijn uitgevoerd met deze instellingen en opgeslagen als een testmethode.

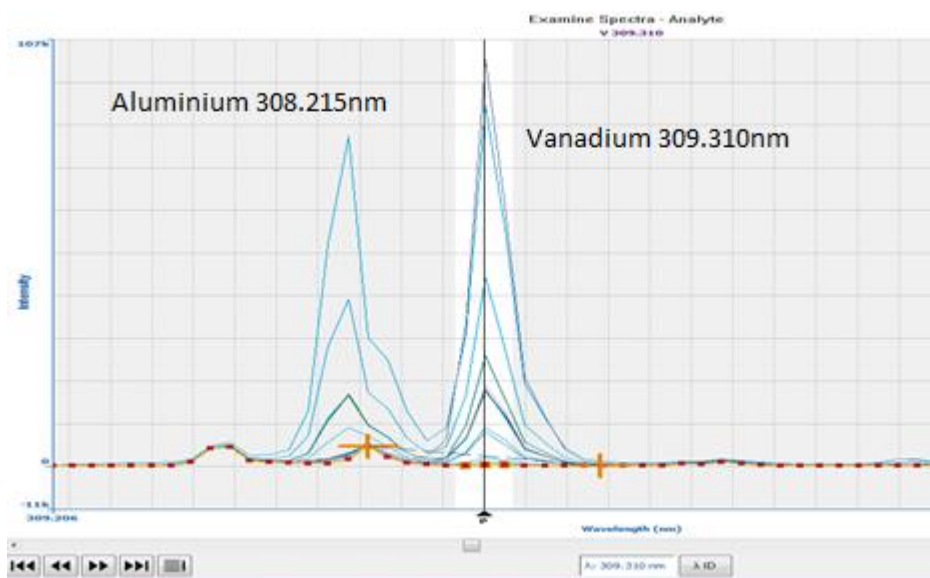
4.1.2 Interferenties IP 501

Na het evalueren van de resultaten werd er opgemerkt dat het element Silicium veel storingen had. Silicium bindt zich aan glas waardoor het leek alsof ieder element voorkwam als storing. (zie afbeelding 11)



Afbeelding 11: Si 251.611 nm

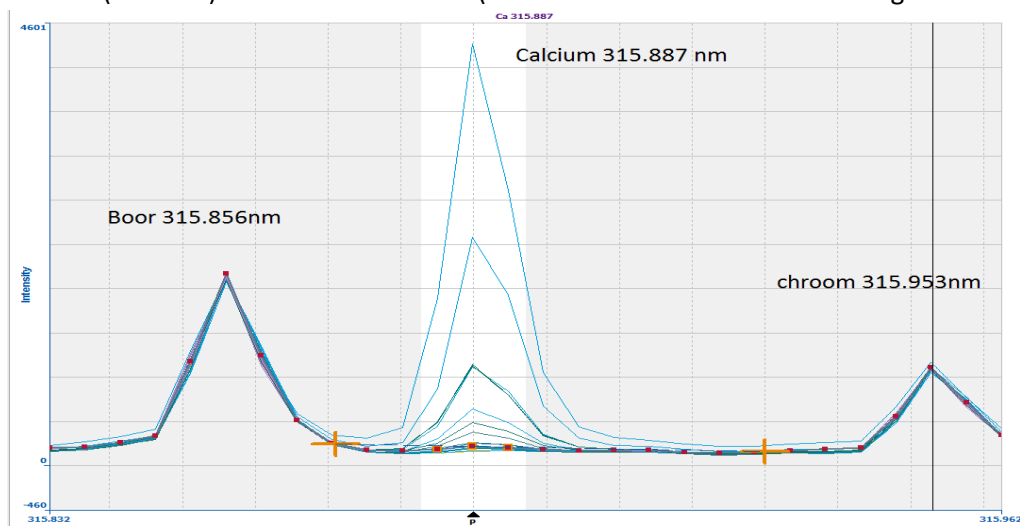
De standaarden werden verdund in een plastic maatkolf en de problemen waren verholpen. Nu waren alleen de werkelijke silicium pieken te zien.



Afbeelding 12: Ca 308.215 nm en V 309.310 nm

Vanadium van een golflengte van 309.310 nm en aluminium bij 308.215 nm zullen problemen geven omdat deze twee pieken te dicht bij elkaar zitten. Dit betekent dat deze elementen interfererende elementen bevatten bij deze golflengte (zie afbeelding 12). Zo kan er rekening gehouden worden met eventuele problemen of storingen bij deze golflengte.

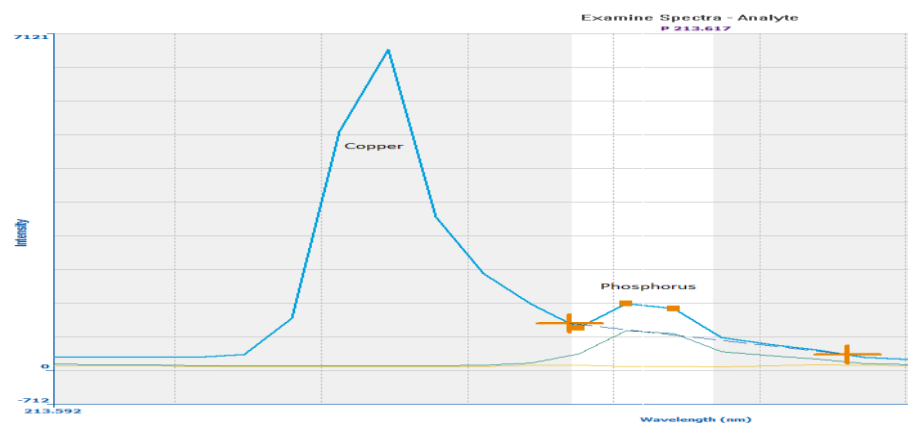
Calcium van een golflengte van 315.887 nm interfereert met de elementen Boor(315.856 nm) en Chroom(315.953) (zie afbeelding 13).



Afbeelding 13: Ca 315.887 nm

Deze twee elementen zouden storingen kunnen veroorzaken. Daarnaast bevat de flux wat wordt toegevoegd aan de blanco oplossingen en monsters (zie 3.6.1.1) Lithiumtetra borate ($B_4Li_2O_7$). Deze element bij 315.887nm kan dus een probleem geven.

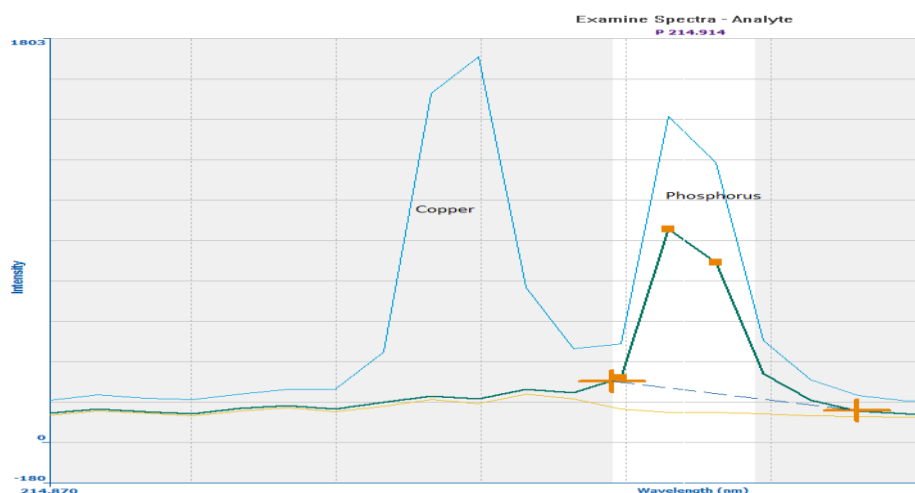
Fosfor zou fotonen kunnen uitzenden bij golflengten in de buurt van koper. Dit effect wordt getoond in afbeelding 14.



Afbeelding 14: P 213.617 nm IP 501

Vanwege de interferentie van koper wordt de piek afgesneden in de kalibratie (de lijn met vierkant= het afsnijpunt). De intensiteit van fosfor is ook lager dan de intensiteit van koper bij deze golflengten.

De tweede fosforlijn met een golflengte van 214,914 nm heeft ook interferenties met koper, maar de intensiteit van fosfor is hoger, dus het gebied boven het afsnijpunt is groter, wat betekent dat het verschil in intensiteit minder effect heeft op de resultaten. Dit wordt getoond in afbeelding 15.



Afbeelding 15: P 214.914 nm IP 501

Wanneer de fosforconcentratie hoger is, wordt het effect van koper groter op de lijn met een golflengte van 213,617 nm. Dus als er geen koper in het monster zit, moet het resultaat van de tweede regel voor fosfor worden gerapporteerd. Als er koper in het monster zit, zullen de resultaten voor beide lijnen dicht bij elkaar liggen.

Saybolt A.S. Vlaardingen

In tabel 19 is de gemeten spectrale emissielijnen weergegeven met daar bijhorende interferenties. De dikgedrukte emissielijnen zijn de geschikte golflengtes om de selecteren voor de analyse.

Tabel 19. : Spectrale emissielijnen met daar bijhorende interferenties.¹³

Element	Emissielijn (nm)	Interferentie
Al	308.215	Zn, Cu, V, Fe
	396.153	Zn Cu
	309.271	V
	394.401	
	237.313	Cu, Zn
	167.022	
Ca	227.546	Cu, Ni
	317.933	Cu, P
	315.887	Cu, P
	393.366	Alle
	396.847	P
	422.673	Cu
Cd	214.440	Pb
	226.502	Pb
	361.051	Ni
	228.802	Pb
Cr	283.563	Pb
	284.325	Pb
	357.869	Pb
	206.158	Zn
	257.717	V, Fe, Pb
Cu	221.459	
	327.393	Pb
	324.752	Pb
	224.700	Pb, Ni
	213.597	P
	222.778	
Fe	238.863	V
	273.955	V, Cr
	238.204	V
	239.562	V, Co
	259.939	
	234.349	Ni, V
	234.830	
K	404.721	Fe
	766.490	Zn
Mg	279.077	Cu, P
	280.271	Cu, P
	279.553	Cu, P
	285.213	Cu

Element	Emissielijn (nm)	Interferentie
Na	588.995	Zn, Cu, Ca
	589.592	Zn
	330.237	Zn
Ni	231.604	
	221.648	Si
	232.003	Cr
	341.476	
	227.022	
P	214.914	Cu
	178.221	
	177.434	Cu
	213.617	Cu
Pb	405.781	V, Cr
	220.353	
	217.000	
	261.418	Fe, V
	283.306	Mg
	Pb 224.688	Cu
Si	251.611	Mo
	212.412	Ni
	288.158	
	252.851	Ba
	221.667	V, Ni
V	270.093	Cr
	290.880	Mg
	310.230	Ni
	309.310	Al
	292.402	
	311.071	Pb
Zn	206.200	Cr, V
	213.857	Cu
	202.548	Mg
	334.501	
	330.258	Na

4.1.3 Precisie IP 501

Om de precisie te kunnen berekenen is er een Round-Robin monster gemeten waarvan de concentratie bekend is. Deze gemeten concentraties zijn vergeleken met de zelfde resultaten van de Round-Robin monster en deze viel binnen de range. De resultaten werden berekend aan de hand van een Round-Robin monster die in tabel 20 is weergegeven. De meetresultaten zijn m.b.v. formule (3) en (4) getest op uitbijters (zie 2.6.3).

Tabel 20: IP 501 Precisie F61805

ELEMENT (NM)	RESULTAAT (PPM)	STATISTISCHE GEMIDDELDE (PPM)	Z-SCORE
AL 308.215	9,19	2,50	7,96
AL 396.153	2,96	2,50	0,55
CA 317.933	1,84	3,00	-0,88
CA 315.887	1,52	3,00	-1,12
CA 393.366	2,45	3,00	-0,42
FE 259.939	3,62	4,10	-0,30
FE 308.204	3,20	4,10	-0,56
NA 589.592	6,72	7,20	-0,11
NA 588.995	8,37	7,20	0,26
NI 231.604	76,79	73,50	0,18
NI 232.003	75,40	73,50	0,11
SI 251.611	6,79	6,70	0,04
SI 288.158	6,30	6,70	-0,17
V 309.310	355,91	294,60	1,20
V 310.230	294,39	294,60	0,00
V 311.071	293,97	294,60	-0,01

Aluminium 308.215nm voldoet niet aan de precisie. Aluminium 308.215nm interfereert met vanadium 309.310nm. Er zal naar de juistheid (zie 4.1.4) gekeken worden om een verdere conclusie te trekken (zie afbeelding 13).

Deze round-robin omvatte niet de metalen cadmium, chroom, koper, kalium, magnesium, fosfor en zink, dus de precisie van deze metalen werd bepaald met single solution oplossing. Deze verdunningen werden gemaakt met een cadmium, chroom, koper, kalium, magnesium, fosfor en zinkoplossing met een enkel element, beide met een concentratie van 1000 mg/L. De resultaten werden berekend aan de hand van een Round-Robin monster die in tabel 22 t/m 23 is weergegeven.

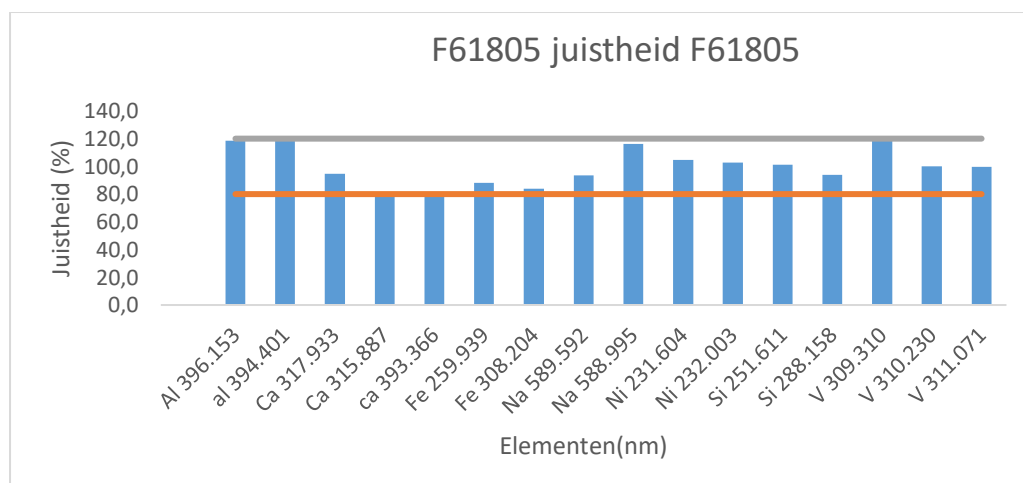
4.1.4 Juistheid IP 501

De juistheid werd bepaald door een Round-Robin te gebruiken en berekend volgens formule 2. De resultaten van de juistheid zijn weergegeven in tabel 21. De meetresultaten zijn m.b.v. formule (3) en (4) getest op uitbijters (zie 2.6.3).

Tabel 21: IP 501 Juistheid F61805

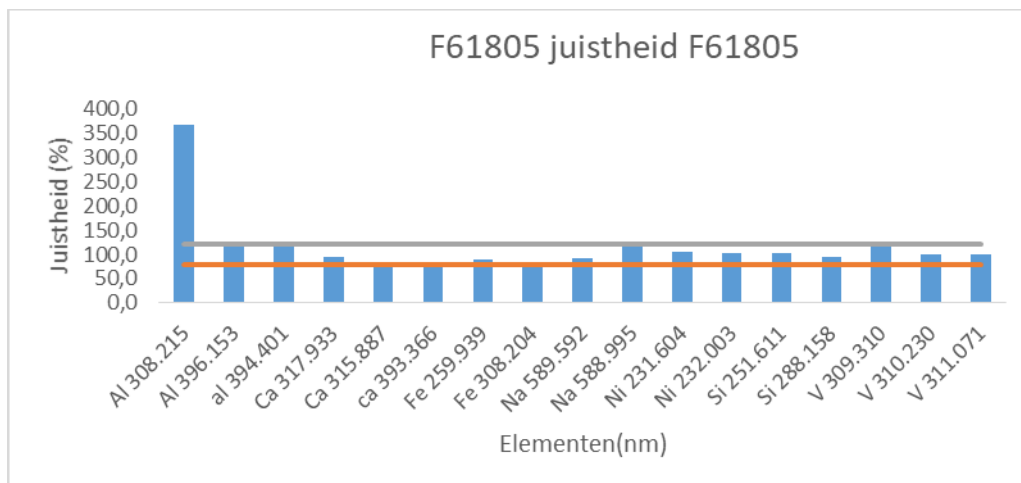
ELEMENT (NM)	RESULTAAT(PPM)	STATISTISCHE GEMIDDELDE (PPM)	JUISTHEID(%)
AL 308.215	9,19	2,50	367,6
AL 396.153	2,96	2,50	118,4
CA 317.933	2,84	3,00	94,7
CA 315.887	2,41	3,00	80,4
CA 393.366	2,45	3,00	81,7
FE 259.939	3,62	4,10	88,3
FE 308.204	3,44	4,10	83,9
NA 589.592	6,72	7,20	93,3
NA 588.995	8,37	7,20	116,3
NI 231.604	76,79	73,50	104,5
NI 232.003	75,40	73,50	102,6
SI 251.611	6,79	6,70	101,3
SI 288.158	6,30	6,70	94,0
V 309.310	355,91	294,60	120,8
V 310.230	294,39	294,60	99,9
V 311.071	293,97	294,60	99,8

In afbeelding 16 is de gemeten juistheid(%) van F61805 weergegeven zonder aluminium bij 308.215nm.



Afbeelding 16: Juistheid Round-Robin F61805 IP 501

Deze is in een aparte grafiek weergegeven in afbeelding 17 om een duidelijk beeld te geven.



Afbeelding 17: Juistheid Round-Robin F61805 IP 501 met aluminium 308.215nm

Vanadium van een golflengte van 309.310 nm en aluminium bij 308.215 nm voldoen niet aan de juistheid en betekent dat deze elementen interfererende elementen bevatten of niet gevoelig genoeg meet. (zie afbeelding 13)

Vanadium is verwijderd als een gekozen optie in de methode. Er zijn al twee vanadium golflengtes beschikbaar in de methode. Aluminium bij 308.216nm werd niet verwijderd omdat Saybolt liever minimaal twee golflengtes wilt behouden voor IP 501.

De overige elementen voldoen wel aan de juistheid van 80 tot 120%.

Saybolt A.S Vlaardingen

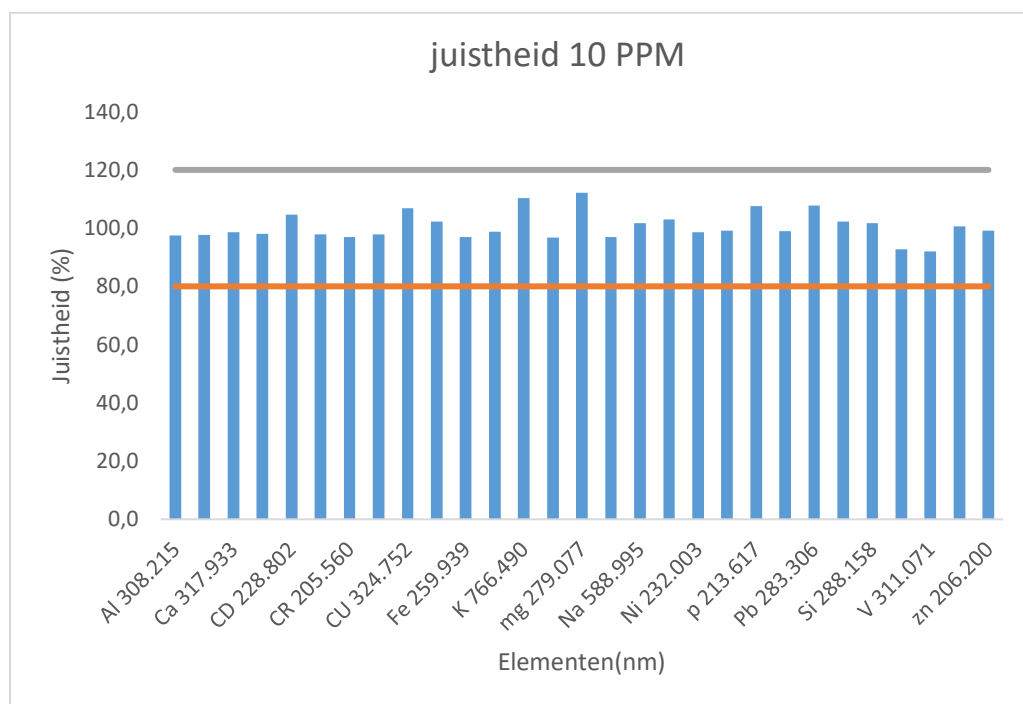
De juistheid werd bepaald door een kalibratiestandaard te gebruiken met een concentratie van 10,0 PPM en berekend volgens formule 2.. De standaarddeviatie werd bepaald van tien metingen en vermenigvuldigd met 2,8 om de herhaalbaarheid te krijgen. De resultaten van de juistheid zijn weergegeven in tabel 22. De meetresultaten zijn m.b.v. formule (2) en (3) getest op uitbijters (zie 2.6.3)

Tabel 22: IP 501 juistheid Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, P, Si, V en Zn 10 PPM

ELEMENT (NM)	RESULTAAT (MG/L)	STATISTISCHE GEMIDDELDE (MG/L)	Z-SCORE	JUISTHEID(%)
AL 308.215	9,75	10,00	-2.0	97,5
AL 396.153	9,77	10,00	-2.7	97,7
CA 317.933	9,85	10,00	-2.6	98,5
CA 315.887	9,80	10,00	-2.5	98,0
CD 228.802	10,47	10,00	1.6	104,7
CD 214.440	9,78	10,00	-1.8	97,8
CR 205.560	9,69	10,00	-2.3	96,9
CR 267.716	9,79	10,00	-0.7	97,9
CU 324.752	10,69	10,00	1.1	106,9
CU 327.393	10,22	10,00	0.4	102,2
FE 259.939	9,70	10,00	-1.9	97,0
FE 308.204	9,88	10,00	-1.3	98,8
K 766.490	11,03	10,00	2.0	110,3
MG 280.271	9,67	10,00	-2.4	96,7
MG 279.077	11,21	10,00	1.6	112,1
NA 589.592	9,69	10,00	-1.7	96,9
NA 588.995	10,17	10,00	1.0	101,7
NI 231.604	10,30	10,00	2.9	103,0
NI 232.003	9,85	10,00	-0.7	98,5
P 214.914	9,91	10,00	-0.2	99,1
P 213.617	10,76	10,00	1.6	107,6
PB 217.00	9,89	10,00	-0.6	98,9
PB 283.306	10,77	10,00	2.4	107,7
SI 251.611	10,23	10,00	1.7	102,3
SI 288.158	10,17	10,00	1.3	101,7
V 310.230	9,27	10,00	-2.0	92,7
V 311.071	9,19	10,00	-3.0	91,9
ZN 213.857	10,06	10,00	0.2	100,6
ZN 206.200	9,91	10,00	-2.2	99,1

Alle elementen vallen binnen de -3/+3 Z-score.

In afbeelding 18 is de gemeten juistheid(%) van 10PPM standaardoplossing weergegeven.



Afbeelding 18: Juistheid 10PPM standaardoplossing IP 501

Alle elementen voldoen aan de juistheid van 80 tot 120%.

Saybolt A.S Vlaardingen

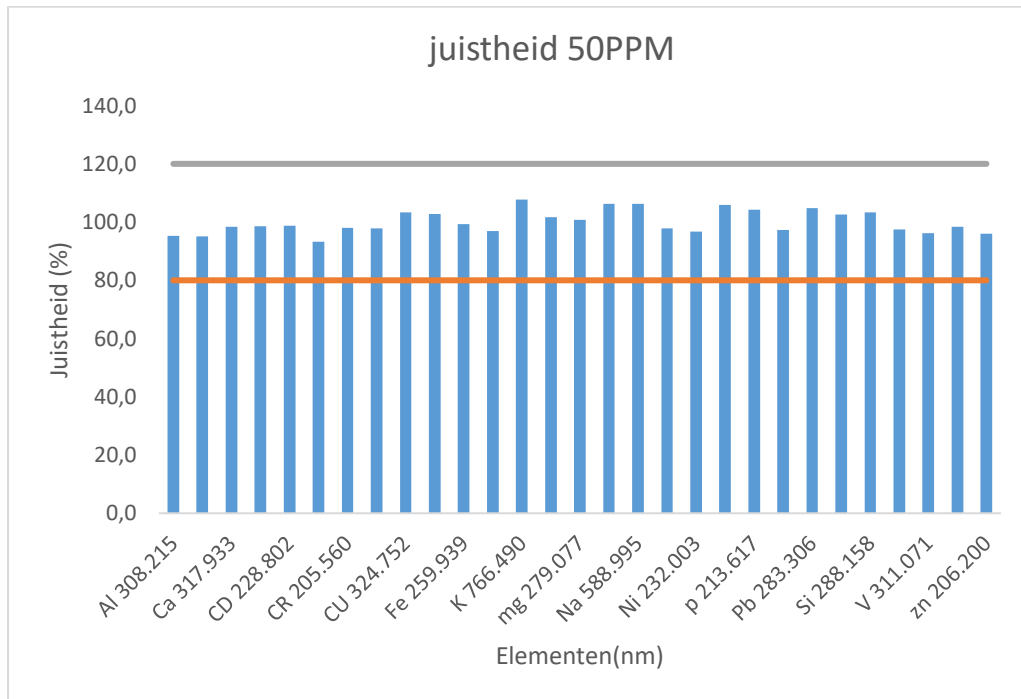
De juistheid werd bepaald door een kalibratiestandaard te gebruiken met een concentratie van 50,0 PPM en berekend volgens formule 2. De standaarddeviatie werd bepaald van tien metingen en vermenigvuldigd met 2,8 om de herhaalbaarheid te krijgen. De resultaten van de juistheid(%) zijn weergegeven in tabel 23. De meetresultaten zijn m.b.v. formule (2) en (3) getest op uitbijters (zie 2.6.3).

Tabel 23: IP 501 juistheid Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, P, Si, V en Zn 50 PPM

ELEMENT (NM)	RESULTAAT (MG/L)	STATISTISCHE GEMIDDELDE (MG/L)	Z-SCORE	JUISTHEID(%)
AL 308.215	47,60	50,00	-2.2	95,2
AL 396.153	47,51	50,00	-2.6	95,0
CA 317.933	49,15	50,00	-2.4	98,3
CA 315.887	49,27	50,00	-2.3	98,5
CD 228.802	49,36	50,00	-1.4	98,7
CD 214.440	46,62	50,00	-3.0	93,2
CR 205.560	49,00	50,00	-0.6	98,0
CR 267.716	48,91	50,00	-1.7	97,8
CU 324.752	51,69	50,00	2.3	103,4
CU 327.393	51,38	50,00	2.2	102,8
FE 259.939	49,69	50,00	-0.6	99,4
FE 308.204	48,49	50,00	-2.8	97,0
K 766.490	53,85	50,00	2.6	107,7
MG 280.271	50,85	50,00	2.4	101,7
MG 279.077	50,39	50,00	0.2	100,8
NA 589.592	53,09	50,00	3.0	106,2
NA 588.995	53,11	50,00	2.7	106,2
NI 231.604	48,90	50,00	-0.8	97,8
NI 232.003	48,35	50,00	-2.4	96,7
P 214.914	52,99	50,00	2.8	106,0
P 213.617	52,13	50,00	2.5	104,3
PB 217.00	48,66	50,00	-1.4	97,3
PB 283.306	52,41	50,00	1.9	104,8
SI 251.611	51,30	50,00	2.0	102,6
SI 288.158	51,71	50,00	2.4	103,4
V 310.230	48,77	50,00	-1.4	97,5
V 311.071	48,12	50,00	-2.1	96,2
ZN 213.857	49,17	50,00	-1.3	98,3
ZN 206.200	48,02	50,00	-3.0	96,0

Alle elementen vallen binnen de -3/+3 Z-score. De fosforlijn met een golflengte van 213,617 nm geeft een verschil tussen de theoretische concentratie en de gemeten concentratie. Dit komt omdat fosfor fotonen uitzendt bij golflengten in de buurt van koper. Dit effect wordt getoond in afbeelding 18.

In afbeelding 19 is de gemeten juistheid(%) van 50PPM standaardoplossing weergegeven.



Afbeelding 19: Juistheid 50PPM standaardoplossing IP 501

Alle elementen voldoen aan de juistheid van 80 tot 120%.

4.1.5 Herhaalbaarheid IP 501

De herhaalbaarheid werd bepaald met behulp van het checksample olie 112. De standaarddeviatie werd bepaald van tien metingen en vermenigvuldigd met 2,8 om de herhaalbaarheid te krijgen. De gemeten herhaalbaarheid moet dezelfde of lager zijn dan die bepaald met de methode. De resultaten van de herhaalbaarheid zijn weergegeven in tabel 24. De meetresultaten zijn m.b.v. formule (3) en (4) getest op uitbijters (zie 2.6.3).

Tabel 24: IP 501 herhaalbaarheid olie 112

ELEMENT (NM)	STDEV	GEMETEN HERHAALBAARHEID	HERHAALBAARHEID METHODE	RATIO
AL 308.215	0,039	0,109	0,677	0,16
AL 396.153	0,018	0,051	0,697	0,07
CA 317.933	0,041	0,116	1,494	0,08
CA 315.887	0,055	0,155	1,494	0,10
CD 228.802	0,029	0,082	1,760	0,05
CD 214.440	0,055	0,154	1,755	0,09
CR 205.560	0,041	0,116	1,751	0,07
CR 267.716	0,035	0,099	1,751	0,06
CU 324.752	0,028	0,079	1,807	0,04
CU 327.393	0,022	0,061	1,797	0,03
FE 259.939	0,048	0,133	2,096	0,06
FE 308.204	0,033	0,093	2,129	0,04
K 766.490	0,025	0,071	1,765	0,04
MG 280.271	0,032	0,090	1,786	0,05
MG 279.077	0,025	0,070	1,817	0,04
NA 589.592	0,035	0,098	1,596	0,06
NA 588.995	0,035	0,097	1,594	0,06
NI 231.604	0,053	0,148	2,758	0,05
NI 232.003	0,064	0,179	2,710	0,07
P 214.914	0,119	0,334	1,822	0,18
P 213.617	0,346	0,969	1,885	0,51
PB 217.000	0,059	0,166	1,824	0,09
PB 283.306	0,031	0,087	1,782	0,05
SI 251.611	0,035	0,099	0,712	0,14
SI 288.158	0,052	0,147	0,684	0,21
V 310.230	0,052	0,145	2,705	0,05
V 311.071	0,050	0,140	2,669	0,05
ZN 213.857	0,036	0,100	1,292	0,08
ZN 206.200	0,058	0,161	1,306	0,12

De gemeten herhaalbaarheid van de elementen vallen lager dan de herhaalbaarheid van de methode. De ratio voor alle metalen zijn lager dan 1 en betekent dat de gemeten herhaalbaarheid lager is dan van de herhaalbaarheid van de methode.

4.1.6 Reproduceerbaarheid IP 501

De reproduceerbaarheid werd bepaald met behulp van het checksample olie 112. De standaarddeviatie werd bepaald van tien metingen en vermenigvuldigd met 2,8 om de reproduceerbaarheid te krijgen. De gemeten reproduceerbaarheid moet dezelfde of lager zijn dan die bepaald met de methode. De resultaten van de reproduceerbaarheid zijn weergegeven in tabel 25. De meetresultaten zijn m.b.v. formule (3) en (4) getest op uitbijters (zie 2.6.3).

Tabel 25: IP 501 reproduceerbaarheid olie 112

ELEMENT (NM)	STDEV	GEMETEN REPRODUCEERBAARHEID	REPRODUCEERBAARHEID METHODE	RATIO
AL 308.215	10,26	0,044	0,12	0,04
AL 396.153	10,56	0,020	0,06	0,02
CA 317.933	8,44	0,030	0,09	0,03
CA 315.887	8,44	0,054	0,15	0,10
CD 228.802	6,93	0,031	0,09	0,03
CD 214.440	6,89	0,053	0,15	0,04
CR 205.560	6,87	0,043	0,12	0,03
CR 267.716	6,87	0,035	0,10	0,03
CU 324.752	7,23	0,022	0,06	0,02
CU 327.393	7,17	0,021	0,06	0,02
FE 259.939	8,74	0,047	0,13	0,04
FE 308.204	8,99	0,033	0,09	0,03
K 766.490	6,97	0,022	0,06	0,02
MG 280.271	7,09	0,033	0,09	0,03
MG 279.077	7,28	0,019	0,05	0,01
NA 589.592	7,25	0,023	0,06	0,02
NA 588.995	7,23	0,023	0,06	0,02
NI 231.604	8,97	0,050	0,14	0,02
NI 232.003	8,90	0,052	0,15	0,03
P 214.914	7,52	0,102	0,29	0,07
P 213.617	8,19	0,356	1,00	0,25
PB 217.000	7,56	0,068	0,19	0,05
PB 283.306	7,08	0,023	0,06	0,02
SI 251.611	11,07	0,035	0,10	0,03
SI 288.158	10,65	0,053	0,15	0,04
V 310.230	10,63	0,052	0,15	0,05
V 311.071	10,38	0,047	0,13	0,05
ZN 213.857	7,04	0,036	0,10	0,08
ZN 206.200	7,13	0,051	0,14	0,11

De gemeten reproduceerbaarheid van de elementen vallen lager dan de reproduceerbaarheid van de methode. De ratio voor alle metalen zijn lager dan 1 en betekent dat de gemeten reproduceerbaarheid lager is dan van de reproduceerbaarheid van de methode.

4.1.7 Detectiegrens IP 501

De detectielimiet werd bepaald door een kalibratiestandaard te gebruiken met een concentratie van 1,0 PPM. De standaarddeviatie werd bepaald met tien metingen en vermenigvuldigd met zes om de detectiegrens te krijgen. De resultaten van de detectiegrens zijn weergegeven in tabel 26. De meetresultaten zijn m.b.v. formule (3) en (4) getest op uitbijters (zie 2.6.3).

Tabel 26: Detectiegrens IP 501 1PPM

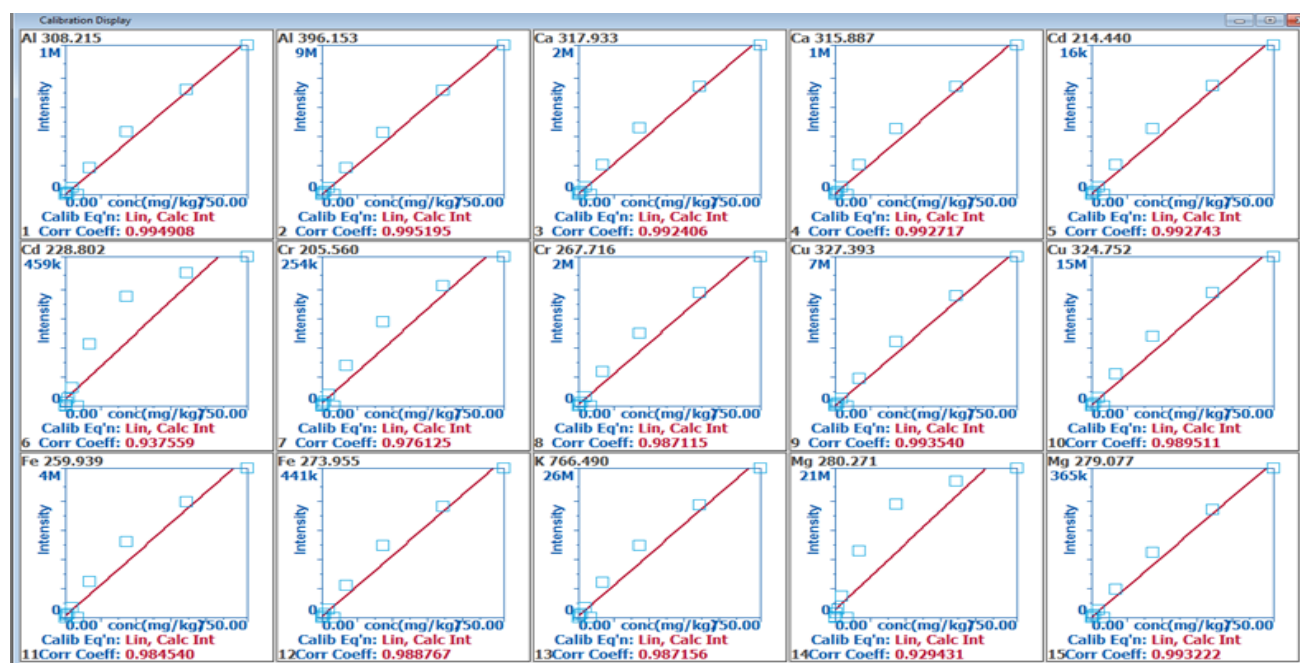
ELEMENT (NM)	STDEV	LOD (PPM)	LOQ (2X VERDUND) (PPM)
AL 308.215	0,425	2,548	5,096
AL 396.153	0,016	0,098	0,196
CA 317.933	0,040	0,238	0,476
CA 315.887	0,076	0,454	0,908
CD 228.802	0,048	0,291	0,582
CD 214.440	0,046	0,277	0,554
CR 205.560	0,023	0,137	0,274
CR 267.716	0,020	0,123	0,246
CU 324.752	0,054	0,324	0,648
CU 327.393	0,051	0,309	0,618
FE 259.939	0,038	0,229	0,458
FE 308.204	0,029	0,175	0,350
K 766.490	0,067	0,402	0,804
MG 280.271	0,020	0,118	0,236
MG 279.077	0,074	0,446	0,892
NA 589.592	0,232	1,390	2,779
NA 588.995	0,194	1,166	2,333
NI 231.604	0,038	0,227	0,454
NI 232.003	0,061	0,388	0,736
P 214.914	0,065	0,438	0,776
P 213.617	0,073	0,278	0,876
PB 217.000	0,046	0,456	0,556
PB 283.306	0,076	0,598	0,912
SI 251.611	0,026	0,155	0,310
SI 288.158	0,009	0,056	0,112
V 310.230	0,074	0,441	0,882
V 311.071	0,032	0,191	0,382
ZN 213.857	0,016	0,095	0,190
ZN 206.200	0,008	0,048	0,096

De methode beschrijft een kwantificatielimiet van 1 PPM en een minimale verdunning van 2 keer is de gevonden kwantificatielimiet lager dan 1PPM zoals beschreven in de methode. Dit betekent dat deze methode kan worden gebruikt voor monsters met een concentratie lager dan 1 PPM en boven de bepaalbaarheidsgrens. Aluminium (308.215 nm) en natrium(589.592 en 588.995nm) voldoen niet aan deze criteria.

Er zou een ondergrens van minimaal 3 PPM moeten worden gehanteerd voor natrium. Volgens de methode IP 501 zou voor natrium een ondergrens van minimaal 1 moeten worden gehanteerd. Natrium is erg gevoelig en kan last hebben van zijn eigen gevoeligheid. Een advies kan zijn om natrium radiaal te analyseren in plaats van axiaal. Na radiaal analyseren van natrium is de ondergrens <4PPM. Dit heet geen positieve invloed gehad op de meting. Een oplossing is om een monster één keer te verdunnen in plaat van twee keer. Dit wordt gedaan door een dubbel hoeveelheid monsterhoeveelheid te verassen waarbij er 5 tot 50 mg as wordt verkregen. Dit wordt dan overgebracht in een maatkolf van 50mL in plaats van 100mL. Hierdoor zou er een lagere ondergrens dan 1PPM kunnen gehanteerd. Daarnaast zou er ook voor natrium met een lagere kalibratie concentratie gewerkt kunnen worden bijvoorbeeld tot 0,1 tot 5PPM. Hierdoor zou de intercept kunnen variëren doordat de hoge concentratie 25PPM de trendlijn naar beneden of boven corrigeert.

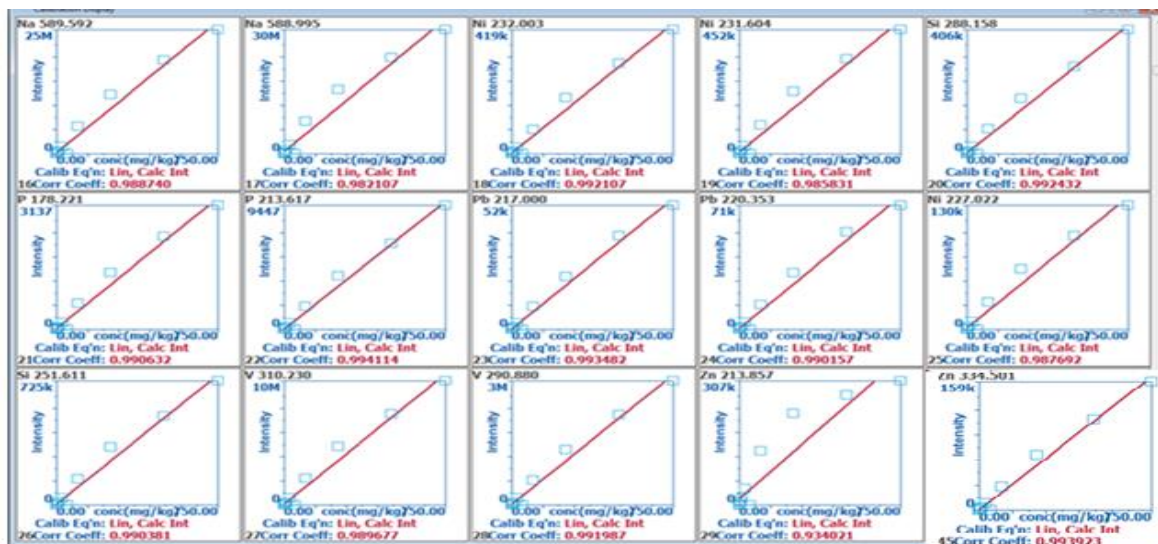
4.1.8 Lineariteit IP 501

Voor de meeste elementen houdt de lineariteit op bij 25PPM. Hoger dan 25 PPM zal de lineariteit aflopen. Saybolt hanteert een correlatiecoëfficiënt van >0.999. De lineariteit van aluminium, calcium, cadmium, chroom, koper, ijzer, kalium en magnesium is berekend aan de hand van de concentratie van 0,01PPM tot 750PPM (zie afbeelding 20). De detector zal op gegeven moment verzadigen waardoor de detector de hoge concentratie niet meer detecteert.



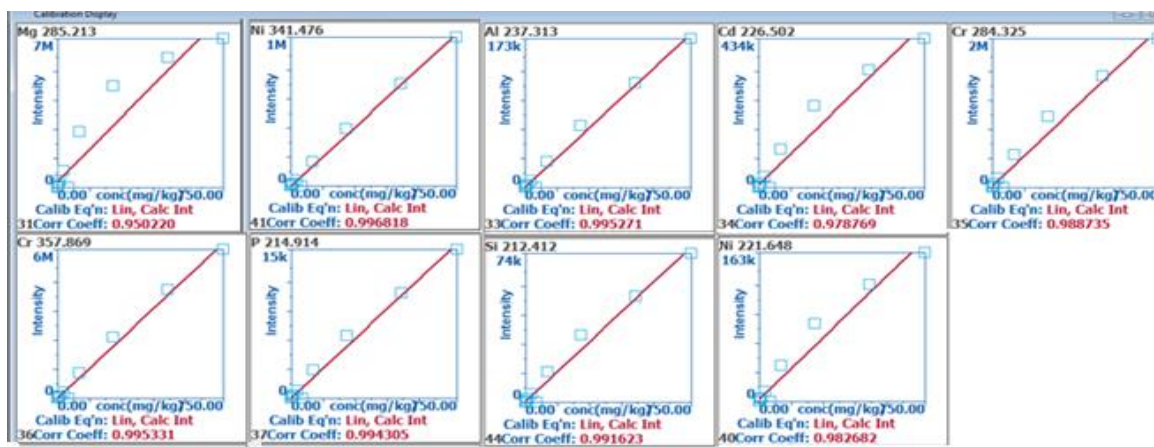
Afbeelding 20: Lineariteit Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K en Mg 1 tot 750 PPM

De lineariteit van natrium, nikkel, silicium, fosfor, lood, vanadium en zink is berekend aan de hand van de concentratie van 0,01PPM tot 750PPM (zie afbeelding 21).



Afbeelding 21: Lineariteit Na, Ni, Si, P, Pb, V en Zn 1 tot 750 PPM

De lineariteit van magnesium, nikkel, aluminium, cadmium, chroom, fosfor en silicium is berekend aan de hand van de concentratie van 0,01PPM tot 750PPM (zie afbeelding 22).



Afbeelding 22: Lineariteit Mg, Ni, Al, Cd, Cr, P en Si extra golflengtes 1 tot 750 PPM

Doordat de trendlijn door meer punten gaan in de lagere concentratie gebied zal de lineariteit geen betrouwbare lineariteit geven.

De correlatiecoëfficiënt is opnieuw berekend één voor de lagere concentratiegebied van 0,01 tot 25 PPM en tweede in de hoge concentratie gebied van 50 tot 750PPM. De lineariteit nam af in de lagere gebied af omdat de standaarden met een concentratie van 0,01 tot 0,1 PPM even hoog is als de blanco die er gemeten is. De hoogste correlatiecoëfficiënt wat verkregen werd in de lage concentratie gebied is van 0,1PPM tot 50 PPM.

Aangezien de aardolie monsters minimaal tien keer worden verdund is het voldoende dat de kalibratielijn tot 25 PPM gaat. Na herberekening is de correlatiecoëfficiënt van de standaarden van 0,1 tot 25 PPM voor alle elementen >0.999. Voor vanadium zal er een extra 50 PPM kalibratiestandaard worden meegenomen aangezien deze element voorkomt in een hogere concentratie. De correlatiecoëfficiënt van vanadium tot 50PPM geeft ook >0.999.

4.1.9 IP 501 samengevat

De resultaten van IP 501 zijn samengevat en weergegeven in tabel 36.

Tabel 27: Samenvatting IP 501 resultaten

ELEMENT (NM)	PRECISIE	JUISTHEID	HERHAALB AARHEID	REPRODUCEERBAA RHEID	DETECTIEGRENS	LINEARITEIT
AL 308.215	X	X	✓	✓	X	✓
AL 396.153	✓	✓	✓	✓	✓	✓
CA 317.933	✓	✓	✓	✓	✓	✓
CA 315.887	✓	✓	✓	✓	✓	✓
FE 259.939	✓	✓	✓	✓	✓	✓
FE 308.204	✓	✓	✓	✓	✓	✓
NA 589.592	✓	✓	✓	✓	X	✓
NA 588.995	✓	✓	✓	✓	X	✓
NI 231.604	✓	✓	✓	✓	✓	✓
NI 232.003	✓	✓	✓	✓	✓	✓
P 214.914	✓	✓	✓	✓	✓	✓
P 213.617	✓	✓	✓	✓	✓	✓
SI 251.611	✓	✓	✓	✓	✓	✓
SI 288.158	✓	✓	✓	✓	✓	✓
V 309.310	✓	X	N.V.T.	N.V.T.	N.V.T.	N.V.T.
V 310.230	✓	✓	✓	✓	✓	✓
V 311.071	✓	✓	✓	✓	✓	✓
ZN 213.857	✓	✓	✓	✓	✓	✓
ZN 206.200	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Vanadium van een golflengte van 309.310 nm en aluminium bij 308.215 nm voldoen niet aan de juistheid doordat deze twee elementen met elkaar interfereren. Wel voldoet vanadium bij 309.310nm wel aan de precisie en aluminium niet bij 308.215nm. Dit komt omdat de gemeten Round-Robin concentratie van vanadium erg hoog is vergeleken met aluminium is de kans dus kleiner dat het niet voldoet aan de juistheid. Vanadium is verder niet gekozen als optie in de methode. Er zijn al twee vanadium golflengtes beschikbaar in de methode.

De element natrium voldoet niet aan de ondergrens van 1PPM dit kan liggen aan de kalibratielijne die er momenteel gebruikt wordt. Ook zou er meer hoeveelheid monster verast kunnen worden en voorberekt dat de ondergrens wel behaald zou kunnen worden. Natrium zou volgens de IP 501 minimaal een ondergrens van 1 PPM moeten behalen. Aluminium voldoet ook niet aan de detectiegrens en dit komt voornamelijk omdat deze golflengte ook niet voldoet aan de juistheid en precisie. Aluminium zou volgens de IP 501 minimaal een ondergrens van 5 PPM moeten behalen en bij een golflengte van 308.215nm wordt deze ondergrens ook niet behaald.

Van de overige elementen wat niet werden bepaald volgens IP 501 zijn weergegeven in tabel 28.

Tabel 28: Samenvatting IP 501 modified resultaten

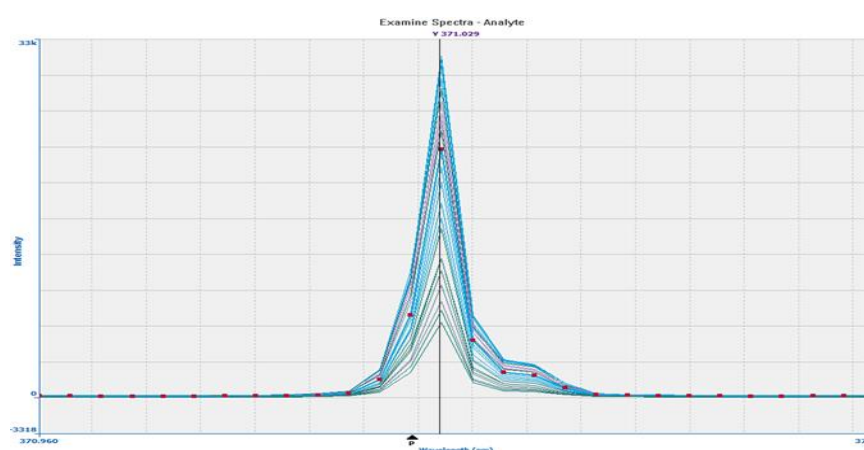
ELEMENT (NM)	PRECISIE	JUISTHEID	HERHAALB AARHEID	REPRODUCEERBA ARHEID	DETECTIEGRENS	LINEARITEIT
CD 228.802	✓	✓	✓	✓	✓	✓
CD 214.440	✓	✓	✓	✓	✓	✓
CR 205.560	✓	✓	✓	✓	✓	✓
CR 267.716	✓	✓	✓	✓	✓	✓
CU 324.752	✓	✓	✓	✓	✓	✓
CU 327.393	✓	✓	✓	✓	✓	✓
K 766.490	✓	✓	✓	✓	✓	✓
MG 280.271	✓	✓	✓	✓	✓	✓
MG 279.077	✓	✓	✓	✓	✓	✓
PB 217.000	✓	✓	✓	✓	✓	✓
PB 283.306	✓	✓	✓	✓	✓	✓

De elementen zoals cadmium(228.802 en 214.440nm), chroom(205.2560 en 267.716nm), koper(324.752 en 327.393nm), kalium(766.490nm), magnesium(280.271 en 279.0777nm) en lood(217.00 en 283.306nm) zijn de geschikte golflengtes en voldoen aan de zes parameters. Deze elementen die niet beschreven staan in IP 501 zijn geschikt om te kunnen analyseren.

4.2 ASTM D4951

4.2.1 Instellingen ASTM D4951

De huidige instelling voor de methode IP 501 is als volgt; plasma op 1200, RF op 1500Watt, nebulizer gas op 0,2L/min, auxiliary gas op 0,7L/min, flow(l/min) op 15 en monster volume op 1ml/min. Er werd minimaal 60 seconden gespoeld met kerosine voordat het autosampler naar het volgende monster ging. Dit leek de optimale instellingen te zijn totdat er een sequence gedraaid werd en waarbij de interne standaard Yttrium afnam en niet stabiel bleef (zie afbeelding 23). Een willekeurige standaard bijvoorbeeld 10PPM werd een aantal keren achter elkaar gemeten waarbij de instellingen werden veranderd dat de standaarddeviatie lager werd. Dit werd net zolang herhaald(zie tabel 29.) tot er een optimale standaarddeviatie verkregen werd en dat zou kleiner dan 1% moeten zijn.



Afbeelding 23: Yttrium spectrum waarbij

Er werd opgemerkt dat de standaarddeviatie van de monsters en standaarden aan de hoge kant viel. Daarnaast viel de ICP ook na twee metingen uit en was het moeizaam om de ICP aan te krijgen. De standaarddeviatie van de gemeten monsters en standaarden lagen rond de 5 tot 8% waardoor je geen representatieve waardes verkreeg.

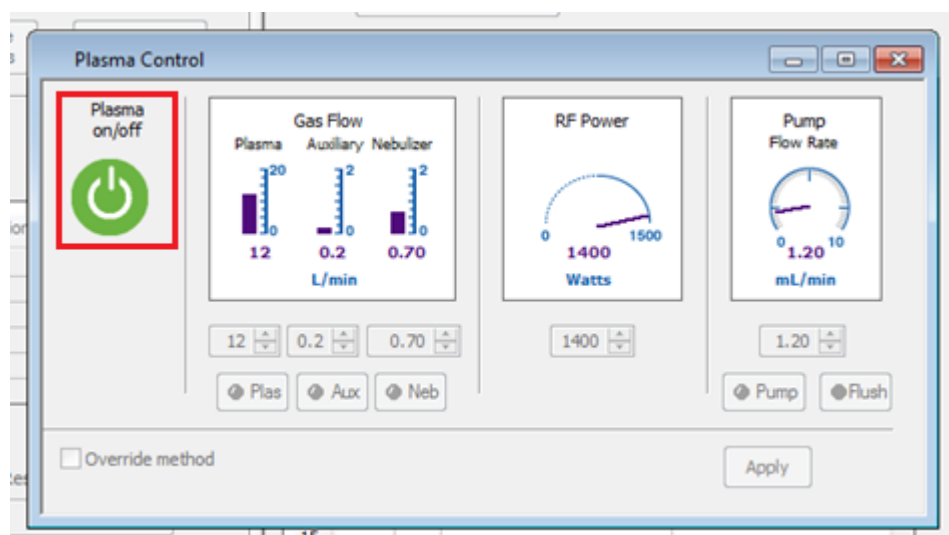
Tabel 29: ICP organische instellingen

Plasma	RF (W)	Neb (L/min)	Aux (L/min)	Flow (L/min)	Sample (L/min)	STDEV%
17	1500	0,2	0,7	15	1,0	2-10
17	1500	0,7	0,3	15	1,0	1-4
17	1500	0,7	0,3	15	1,5	1-3
17	1500	0,7	0,4	15	1,5	1-2
17	1500	0,7	0,5	15	1,5	0-1

Alle metingen zijn uitgevoerd met deze instellingen en opgeslagen als een testmethode. Door de instellingen van Aux (L/min) te verlagen en Neb(L/min) te verhogen viel de ICP ook niet meer uit.¹⁹ Doordat de gas te hard door de injector werd geblazen viel de vlam uit.

Saybolt A.S. Vlaardingen

De torch en injector werd schoon geblazen en gecontroleerd op koolstofvorming. De torch werd aangesloten en de leidingen werden leeg gelopen. Er werd op pump geklikt en de leidingen werden 5 minuten droog gemaakt (zie afbeelding 24). De pump mocht vervolgens weer uit en de er werd één voor één op plas, aux, neb en pump geklikt. Er werd lucht door de torch, injector en verstuiver geblazen en ook gelijk opgewarmd. Dit werd ongeveer 5 minuten lang gedaan. Daarna werd de pump, neb, aux, en plasma weer uitgezet en de plasma(on/off) aangezet. Er werd pas na 10 minuten begonnen met het meten van de monsters. Na het analyseren van de monsters is het belangrijk dat al het vloeistof uit de leidingen en verstuiver zijn gegaan. De sampleprobe werd uit de oplossing gehaald en al het vloeistof werd uit de leidingen gelopen. Na ongeveer 5 minuten mag de plasma uit.



Afbeelding 24: Control panel ICP

Hiermee werd er verholpen dat de ICP tijdens de metingen uitvalt of moeizaam opstart. Daarnaast is er een stabielere interne standaard verkregen.

Omdat elke smeerolie een verschillende viscositeit heeft, zal de monsterverdunning een verschillende viscositeit hebben en dit heeft een invloed op de verneveling. Om de viscositeit van het monster en de kalibratiestandaarden op hetzelfde niveau te krijgen, werd de hoeveelheid olie in de verdunning gelijk gehouden door toevoeging van paraffineolie aan elke kalibratiestandaard en de monsters.

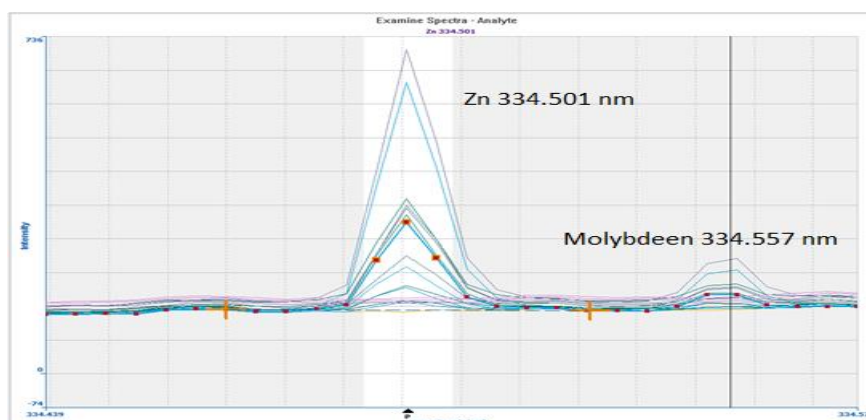
4.2.2 Interferenties ASTM D4951

In tabel 30 is de gemeten spectrale emissielijnen weergegeven met daar bijhorende interferenties. De dikgedrukte emissielijnen zijn de geschikte golflengtes om de selecteren voor de analyse.

Tabel 30 : Spectrale emissielijnen met daar bijhorende interferenties.¹³

<u>Element</u>	<u>Emissielijn (nm)</u>	<u>Interferentie</u>
Ca	227.546 317.933 315.887 393.366 396.847 422.673	Mg, P, en Zn
Mg	279.077 280.271 279.553 285.213	
P	214.914 178.221 177.434 213.617	
Zn	206.200 213.857 202.548 334.501 330.258	Mg Mo Ca

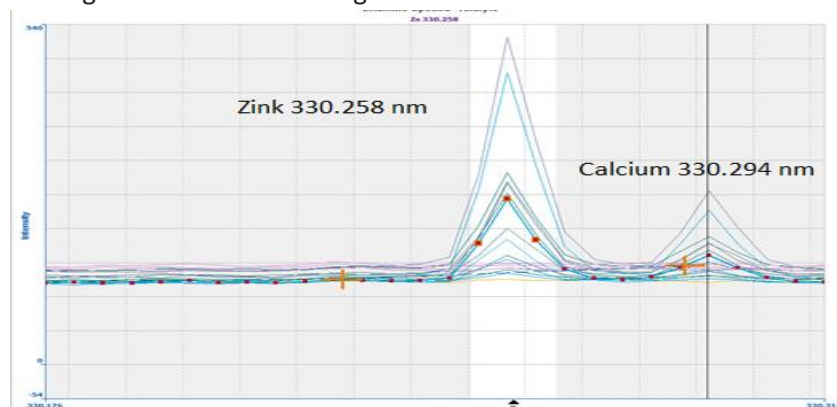
De zinklijn met een golflengte van 334.501 nm zal een verschil tussen de theoretische concentratie en de gemeten concentratie geven.



Afbeelding 25: Zn 334.501 nm

Dit komt omdat zink fotonen uitzendt bij golflengten in de buurt van molybdeen bij 334.557 nm. Dit effect wordt getoond in afbeelding 25.

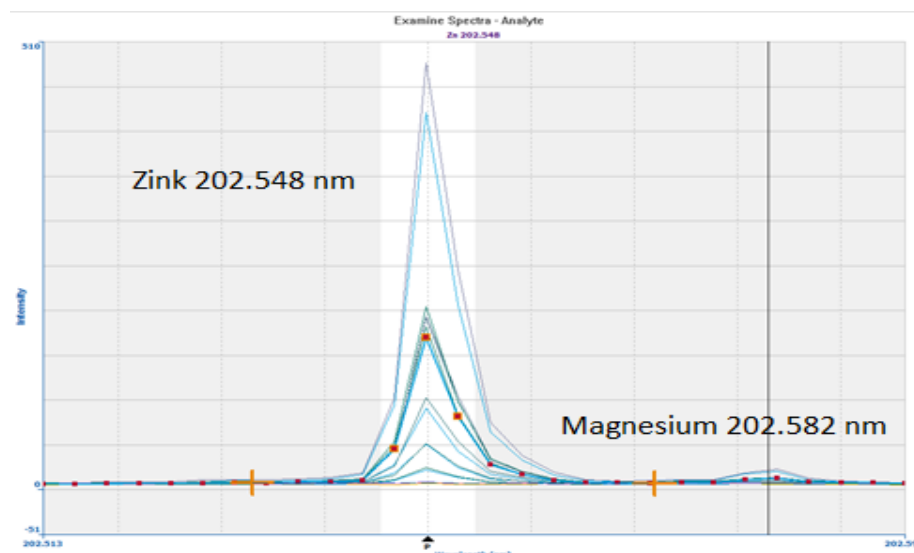
De zinklijn met een golflengte van 330.258 nm zal een verschil tussen de theoretische concentratie en de gemeten concentratie geven.



Afbeelding 26: Zn 330.258 nm

Zink (330.258nm) zendt fotonen uit bij golflengten in de buurt van calcium bij 330.294 nm. Dit effect wordt getoond in afbeelding 26.

De zinklijn met een golflengte van 202.548 nm zal waarschijnlijk een verschil tussen de theoretische concentratie en de gemeten concentratie geven.



Afbeelding 27: Zn 202.548 nm

Dit komt omdat zink fotonen uitzendt bij golflengten in de buurt van magnesium bij 202.582 nm. Dit effect wordt getoond in afbeelding 27.

4.2.3 Precisie ASTM D4951

Om de precisie te kunnen berekenen is er een Round-Robin monster gemeten waarvan de concentratie bekend is. Deze gemeten concentraties zijn vergeleken met de zelfde resultaten van de Round-Robin monster en deze viel binnen de range. De resultaten werden berekend aan de hand van een Round-Robin monster die in tabel 29 is weergegeven. De meetresultaten zijn m.b.v. formule (3) en (4) getest op uitbijters (zie 2.6.3).

Tabel 30: ASTM D4951 precisie LLC51403

ELEMENT (NM)	RESULTAAT (PPM)	STATISTISCHE GEMIDDELDE (PPM)	Z-SCORE
CA 315.887	0,3508	0,3472	0,1
CA 317.933	0,3476	0,3472	0,0
CA 393.366	0,3239	0,3472	-0,6
CA 396.847	0,3343	0,3472	-0,3
CA 422.673	0,3311	0,3472	-0,4
P 213.617	0,1215	0,1143	0,6
P 214.914	0,1180	0,1143	0,3
P 178.221	0,0251	0,1143	-7,8
P 177.434	0,0422	0,1143	-6,3
ZN 206.200	0,1386	0,1405	0,0
ZN 213.857	0,1427	0,1405	0,0
ZN 202.548	0,1376	0,1405	0,0

Fosfor van een golflengte van 178.221 en 177.434 nm vallen buiten de limiet van -3/+3. Dit betekent dat deze element niet gevoelig genoeg meet. De overige elementen vallen binnen de limiet van -3/+3 en voldoen aan de precisie. Magnesium is niet bepaald aan de hand van de Round-Robin.

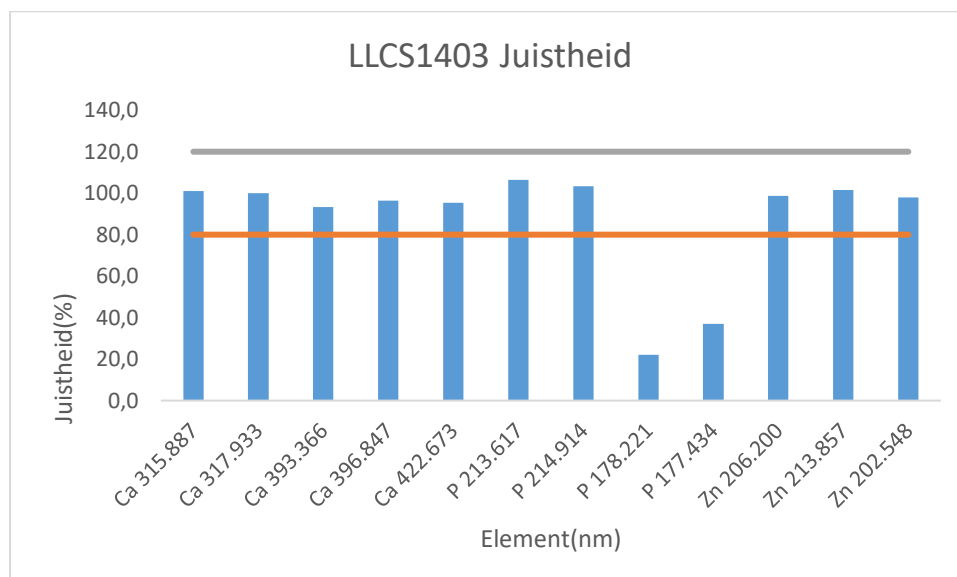
4.2.4 Juistheid ASTM D4951

De juistheid werd bepaald door een Round-Robin te gebruiken en berekend volgens formule 2. De resultaten van de juistheid zijn weergegeven in tabel 31. De meetresultaten zijn m.b.v. formule (3) en (4) getest op uitbijters (zie 2.6.3).

Tabel 31: ASTM D4951 juistheid LLCS1403

ELEMENT (NM)	RESULTAAT (PPM)	STATISTISCHE GEMIDDELDE (PPM)	JUISTHEID (%)
CA 315.887	0,3508	0,3472	101,0
CA 317.933	0,3476	0,3472	100,1
CA 393.366	0,3239	0,3472	93,3
CA 396.847	0,3343	0,3472	96,3
CA 422.673	0,3311	0,3472	95,4
P 213.617	0,1215	0,1143	106,3
P 214.914	0,1180	0,1143	103,2
P 178.221	0,0251	0,1143	22,0
P 177.434	0,0422	0,1143	36,9
ZN 206.200	0,1386	0,1405	98,6
ZN 213.857	0,1427	0,1405	101,6
ZN 202.548	0,1376	0,1405	97,9

In afbeelding 28 is de gemeten juistheid(%) van F61805 weergegeven.



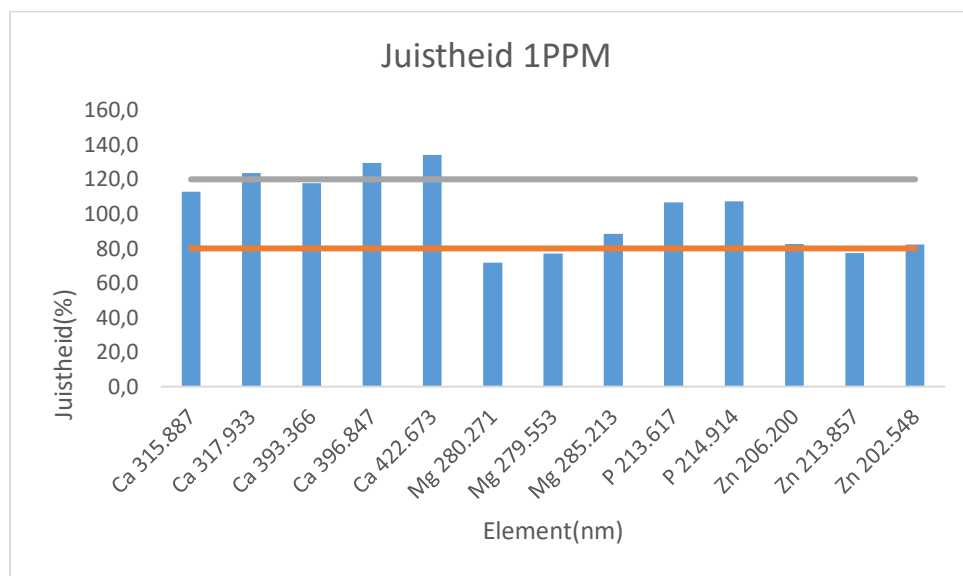
Afbeelding 28: Juistheid Round-Robin ASTM D4951

Alle elementen voldoen aan de juistheid van 80 tot 120%. Magnesium is niet bepaald aan de hand van de Round-Robin maar met een kalibratiestandaard in tabel 32.

Saybolt A.S. Vlaardingen

De juistheid werd bepaald door een kalibratiestandaard te gebruiken met een concentratie van 1,0, 5,0 en 10,0PPM. De standaarddeviatie werd bepaald van tien metingen en vermenigvuldigd met 2,8 om de herhaalbaarheid te krijgen. De meetresultaten zijn m.b.v. formule (3) en (4) getest op uitbijters (zie 2.6.3).

De juistheid werd bepaald door een kalibratiestandaard te gebruiken met een concentratie van 1PPM(zie afbeelding 29).



Afbeelding 29: Juistheid 1PPM ASTM D4951

Calcium (317.933, 396.847 en 422.673 nm), magnesium (280.271 en 279.553 nm) en zin (213.857 nm) voldoen niet aan de juistheid. De overige elementen voldoen aan de juistheid van 80 tot 120% bij 1PPM.

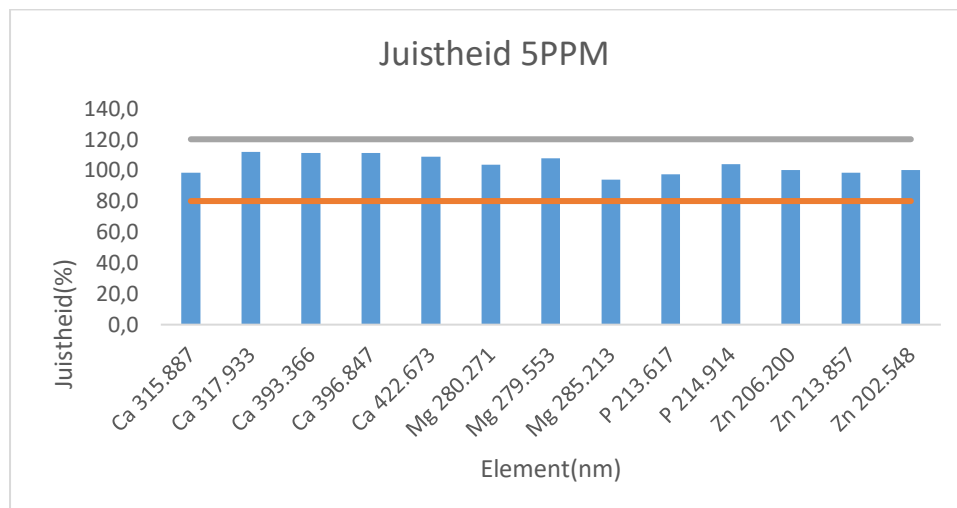
Saybolt A.S Vlaardingen

Saybolt hanteert een ondergrens aan van 5PPM en wordt er meer gefocust op deze verkregen resultaten. De resultaten van de juistheid en precisie van 5 PPM zijn weergegeven in tabel 32.

Tabel 32: ASTM D4951 juistheid Ca, Mg, P en Zn 5 PPM

ELEMENT (NM)	RESULTAAT(PPM)	STATISTISCHE GEMIDDELDE (PPM)	Z-SCORE	JUISTHEID(%)
CA 315.887	4,92	5,00	-1,5	98,4
CA 317.933	5,59	5,00	1,2	111,8
CA 393.366	5,56	5,00	4,3	111,2
CA 396.847	5,56	5,00	4,4	111,2
CA 422.673	5,43	5,00	3,3	108,6
MG 280.271	5,18	5,00	0,9	103,6
MG 279.553	5,38	5,00	1,9	107,6
MG 285.213	4,70	5,00	-2,6	94,0
P 213.617	4,86	5,00	-0,2	97,2
P 214.914	5,20	5,00	0,6	104,0
ZN 206.200	5,00	5,00	0,0	100,0
ZN 213.857	4,91	5,00	-0,6	98,2
ZN 202.548	5,00	5,00	0,0	100,0

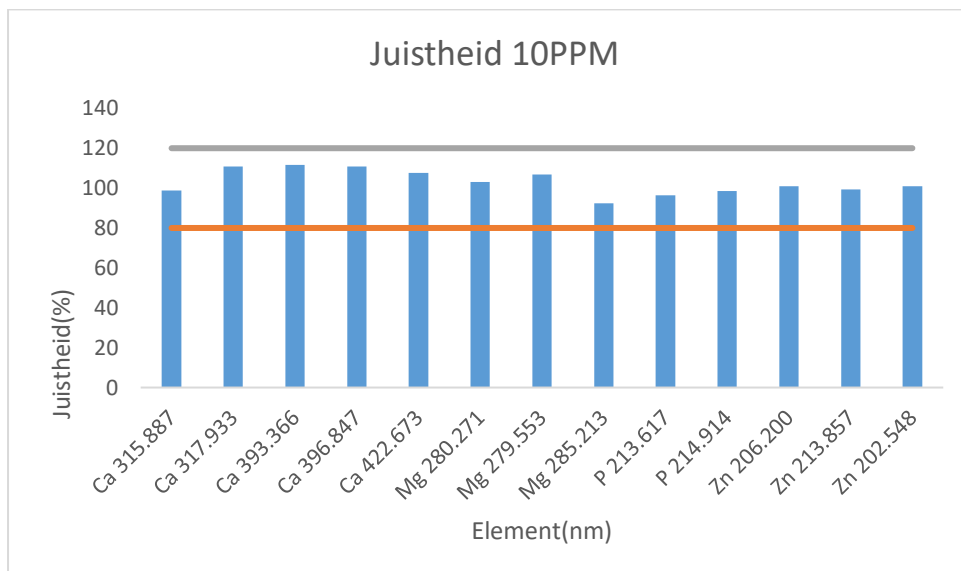
De element calcium bij 393.366, 396.847 en 422.673 nm voldoen niet aan de precisie van -3/+3 z-score. In afbeelding 30 is de gemeten juistheid(%) van 5PPM weergegeven.



Afbeelding 30: Juistheid 5PPM ASTM D4951

Alle elementen voldoen aan de juistheid van 80 tot 120% bij 5PPM. Calcium bij 393.366, 396.847 en 422.673 nm zijn niet precies door een grote toevallige fout, het gemiddelde van een aantal waarden is wel juist.

De juistheid werd bepaald door een kalibratiestandaard te gebruiken met een concentratie van 10,0 PPM(zie afbeelding 31).



Afbeelding 31: Juistheid 10PPM ASTM D4951

Alle elementen voldoen aan de juistheid van 80 tot 120% bij 10PPM.

4.2.5 Herhaalbaarheid ASTM D4951

De herhaalbaarheid werd bepaald met behulp van het checksample olie 193. De gemeten herhaalbaarheid moet dezelfde of lager zijn dan die bepaald met de methode. De resultaten van de herhaalbaarheid zijn weergegeven in tabel 33. De meetresultaten zijn m.b.v. formule (3) en (4) getest op uitbijters (zie 2.6.3).

Tabel 33: ASTM D4951 herhaalbaarheid oil193

ELEMENT (NM)	STDEV	GEMETEN HERHAALBAARHEID	HERHAALBAARHEID METHODE	RATIO
CA 315.887	0,0044	0,012	0,013	0,94
CA 317.933	0,0044	0,012	0,013	0,95
CA 393.366	0,0107	0,030	0,013	2,37
CA 396.847	0,0078	0,022	0,013	1,71
CA 422.673	0,0099	0,028	0,013	2,09
MG 280.271	0,000099	0,00028	0,00049	0,56
MG 279.553	0,000029	0,000082	0,00047	0,17
MG 285.213	0,000029	0,000081	0,00054	0,15
P 213.617	0,0021	0,006	0,012	0,49
P 214.914	0,0027	0,008	0,012	0,65
P 178.221	0,0342	0,096	0,003	37,8
P 177.434	0,0225	0,063	0,004	14,8
ZN 206.200	0,0030	0,0084	0,010	0,84
ZN 213.857	0,0026	0,0072	0,010	0,86
ZN 202.548	0,0033	0,0095	0,010	0,95

De gemeten herhaalbaarheid van de elementen calcium(393.366, 396.847 en 422.673nm), fosfor(178.221 en 177.434nm) vallen lager dan de herhaalbaarheid van de methode. De ratio voor alle metalen behalve calcium(393.366, 396.847 en 422.673nm), fosfor(178.221 en 177.434nm) zijn lager dan 1 en betekent dat de gemeten herhaalbaarheid lager is dan van de herhaalbaarheid van de methode.

4.2.6 Reproduceerbaarheid ASTM D4951

De reproduceerbaarheid werd bepaald met behulp van het checksample olie 193. De gemeten reproduceerbaarheid moet dezelfde of lager zijn dan die bepaald met de methode. De resultaten van de reproduceerbaarheid zijn weergegeven in tabel 34. De meetresultaten zijn m.b.v. formule (3) en (4) getest op uitbijters (zie 2.6.3).

Tabel 34: ASTM D4951 reproduceerbaarheid oil193

ELEMENT (NM)	STDEV	GEMETEN REPRODUCEERBAARHEID	REPRODUCEERBAARHEID METHODE	RATIO
CA 315.887	0,0037	0,010	0,013	0,8
CA 317.933	0,0055	0,015	0,013	1,2
CA 393.366	0,013	0,037	0,013	2,9
CA 396.847	0,015	0,043	0,013	3,3
CA 422.673	0,0144	0,040	0,011	1,4
MG 280.271	0,000087	0,00024	0,00053	0,5
MG 279.553	0,000078	0,00022	0,00053	0,4
MG 285.213	0,000078	0,00022	0,00053	0,4
P 213.617	0,0043	0,012	0,012	1,0
P 214.914	0,0034	0,0095	0,011	0,8
P 178.221	137,4	384,9	10,9	35,4
P 177.434	340,1	952,4	20,5	46,6
ZN 206.200	0,004	0,011	0,014	0,8
ZN 213.857	0,0024	0,0066	0,010	0,7
ZN 202.548	0,0031	0,0087	0,010	0,9

De gemeten reproduceerbaarheid van de elementen calcium(317.933, 393.366, 396.847 en 422.673nm), fosfor(178.221 en 177.434nm) vallen lager dan de reproduceerbaarheid van de methode. De ratio voor alle metalen behalve calcium(317.933, 393.366, 396.847 en 422.673nm), fosfor(178.221 en 177.434nm) zijn lager dan 1 en betekent dat de gemeten reproduceerbaarheid lager is dan van de reproduceerbaarheid van de methode. Calcium bij 317.933nm voldoet wel aan de herhaalbaarheid maar niet aan de reproduceerbaarheid.

4.2.7 Detectiegrens ASTM D4951

De detectielimiet werd bepaald door een kalibratiestandaard te gebruiken met een concentratie van 5,0 PPM. De standaarddeviatie werd bepaald met tien metingen en vermenigvuldigd met zes om de detectiegrens(LOD) te krijgen. De resultaten van de detectiegrens zijn weergegeven in tabel 35. De meetresultaten zijn m.b.v. formule (3) en (4) getest op uitbijters (zie 2.6.3).

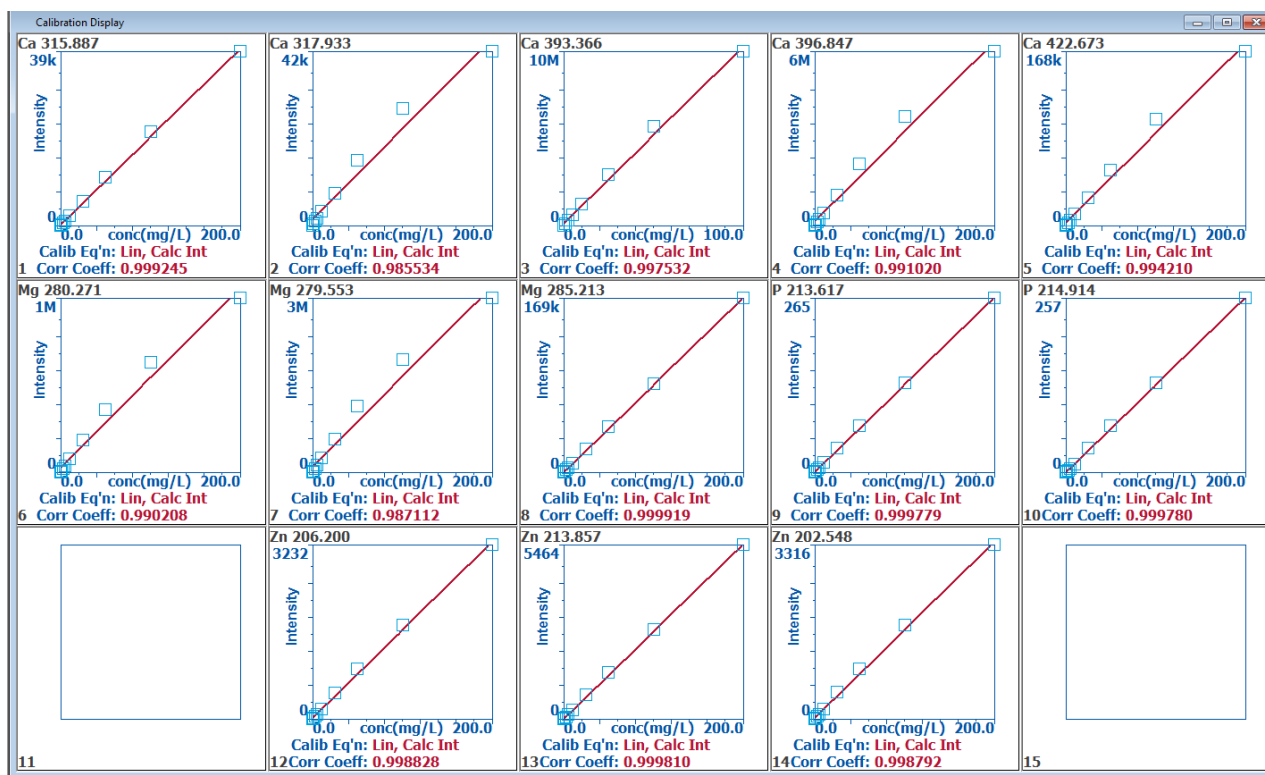
Tabel 35: ASTM D4951 Detectiegrens 5PPM

ELEMENT (NM)	STDEV	LOD (PPM)	LOQ (10X VERDUND) (PPM)
CA 315.887	0,049	0,295	2,9
CA 317.933	0,480	2,878	28,8
CA 393.366	0,132	0,795	7,9
CA 396.847	0,126	0,756	7,6
CA 422.673	0,131	0,785	7,9
MG 280.271	0,195	1,171	11,7
MG 279.553	0,201	1,207	12,1
MG 285.213	0,058	0,348	3,5
P 213.617	0,228	1,371	13,7
P 214.914	0,081	0,486	4,9
ZN 206.200	0,157	0,943	9,4
ZN 213.857	0,075	0,448	4,5
ZN 202.548	0,110	0,663	6,6

De methode beschrijft een kwantificatielimiet van 5 mg/L. Met een minimale verdunning van tien keer is de gevonden kwantificatielimiet lager dan 5 mg/L voor calcium(315.887nm), magnesium(285.213nm), fosfor 214.914nm en zink (213.8578nm) zoals beschreven in de methode. Dit betekent dat deze methode gebruik kan worden voor monsters met een concentratie lager dan 5 mg/L en boven de bepaalbaarheidsgrens. Voor de overige elementen zal een andere ondergrens gehanteerd moeten worden bijvoorbeeld 10PPM.

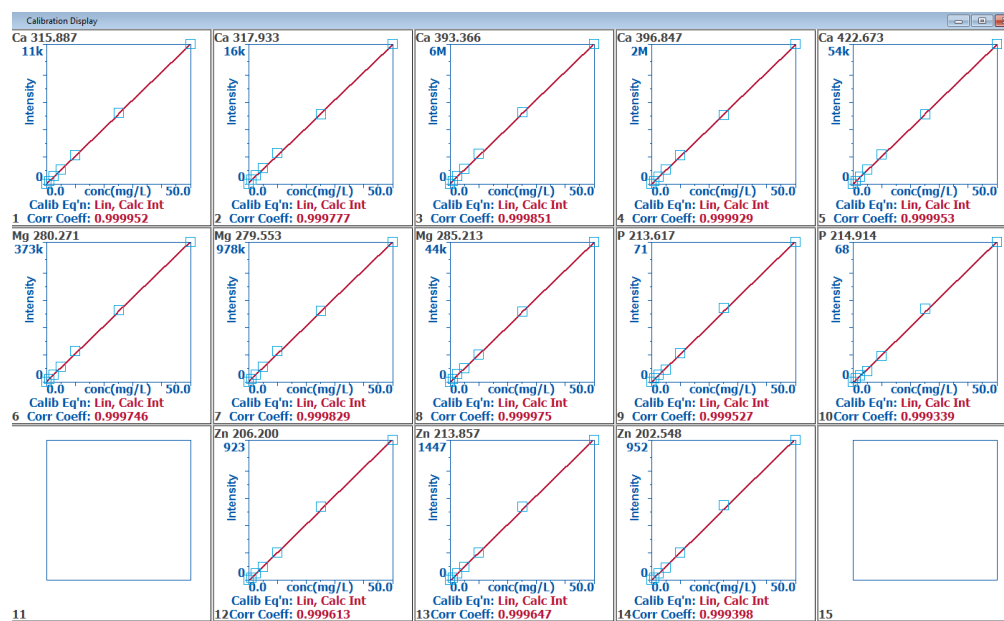
4.2.8 Lineariteit ASTM D4951

Voor de meeste elementen houdt de lineariteit op tot 50PPM. De detector zal op gegeven moment verzadigen waardoor de detector de hoge concentratie niet meer detecteert (zie afbeelding 32). Saybolt hanteert een correlatiecoëfficiënt van >0.999 . De lineariteit van calcium, magnesium, fosfor en zink berekend aan de hand van de concentratie van 1PPM tot 200PPM (zie afbeelding 32).



Afbeelding 32: Lineariteit Ca, Mg, P en Zn 1 tot 200 PPM

De correlatiecoëfficiënt van calcium(315.887nm) , magnesium(285.213nm), fosfor(213.6127 en 214.914nm) en zink (213.857nm) is bij een range van 1 PPM tot 200 PPM >0.999 en dus lineair. De detector is bij de overige elementen verzadigd geraakt waardoor het niet goed te meet.



Abbeelding 33: Lineariteit Ca, Mg, P en Zn. 1 tot 50 PPM

De correlatiecoëfficiënt zijn voor alle elementen >0.999 bij 1 tot 50PPM. De correlatiecoëfficiënt zijn ook voor alle elementen >0.99 bij 1 tot 25PPM. Doordat de monsters minimaal 10 keer worden verdund zullen de monsters ook niet snel buiten de kalibratielijijn vallen en zou een kalibratielijijn tot 25PPM voldoende moeten zijn.

2.2.9 ASTM D4951 samengevat

De resultaten van ASTM D4951 zijn samengevat en weergegeven in tabel 36.

Tabel 36: Samenvatting ASTM D4951 resultaten

ELEMENT (NM)	PRECISIE	JUISTHEID	HERHAALBAAR HEID	REPRODUCEE RBAARHEID	DETECTIEGRENS	LINEARITEIT
CA 315.887	✓	✓	✓	✓	✓	✓
CA 317.933	✓	✓	✓	✓	X	✓
CA 393.366	✓*	✓	X	X	X	✓
CA 396.847	✓*	✓	X	X	X	✓
CA 422.673	✓*	✓	X	✓	X	✓
MG 280.271	✓	✓	✓	✓	X	✓
MG 279.553	✓	✓	✓	✓	X	✓
MG 285.213	✓	✓	✓	✓	✓	✓
P 213.617	✓	✓	✓	✓	X	✓
P 214.914	✓	✓	✓	✓	✓	✓
P 178.221	X	X	X	X	N.V.T.	N.V.T.
P 177.434	X	X	X	X	N.V.T.	N.V.T.
ZN 206.200	✓	✓	✓	✓	X	✓
ZN 213.857	✓	✓	✓	✓	✓	✓
ZN 202.548	✓	✓	✓	✓	X	✓

Waarbij * de juistheid niet voldoet met een 1 PPM standaard oplossing en wel met een Round-Robin. Deze elementen die een laag concentratie gehalte bevatten zullen niet voldoen aan de juistheid. Dit komt omdat de gemeten concentratie van calcium erg hoog is van de Round-Robin en de kans dus klein is dat het niet voldoet aan de juistheid.

Calcium bij 317.933 zal gekozen moeten worden als een geschikte golflengte ter controle van calcium zal er een extra golflengte bij 315.887 nm worden meegenomen. De gevoeligheid van calcium is bij 315.887 nm hoger dan bij 317.933nm. De golflengtes 393.366, 396.847 en 422.673nm voldoen wel aan de juistheid maar niet aan de precisie bij 5PPM.

Magnesium bij 285.213nm zal gekozen moeten worden als een geschikte golflengte en (280.271 en 279.553nm) mee genomen kunnen worden ter controle van 285.213nm.

Fosfor bij 178.221 en 177.434 is te ongevoelig waardoor het niet voldoet aan de precisie, juistheid, herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid. Fosfor bij 214.914nm zou gekozen moeten worden als een geschikte golflengte en ter controle een extra golflengte bij 213.617nm worden meegenomen. Fosfor bij 214.914nm is het gevoeligst van de vier gemeten golflengtes.

Zink bij een golflengte van 213.857nm zal gekozen moeten worden als een geschikte golflengte en (206.200nm en 202.548nm) mee genomen kunnen worden ter controle van 213.857nm. Hierbij is de gevoeligheid van zink bij golflengte van 213.857 het hoogst vergeleken met de overige twee golflengtes.

5. Conclusie

De methodes die ontwikkeld is met de nieuwe instellingen is voldoende genoeg om te kunnen toepassen op de monsters. De standaarddeviatie van fosfor voor zowel organisch als anorganisch blijven hoger vergeleken met de overige elementen en komt doordat fosfor niet bepaald gevoelig is.

IP 501 anorganisch

Vanadium van een golflengte van 309.310 nm en aluminium bij 308.215 nm voldoen niet aan de juistheid doordat deze twee elementen met elkaar interfereren.

De elementen natrium(588.995 en 589.592nm) en aluminium(308.215nm) voldoen niet aan de ondergrens van 1PPM. Deze voldoen ook niet aan de ondergrens volgens de IP 501.

De elementen volgens IP 501 zoals aluminium (396.153nm), calcium(317.933 en 315.887nm), ijzer(259.939 en 308.204nm), nikkel(231.604 en 232.003nm), fosfor(214.914 en 213.617nm), silicium(251.611 en 288.158nm), vanadium(310.230 en 311.071nm) en zink(213.857 en 206.200nm) zijn de geschikte golflengtes en voldoen aan de zes parameters. De hoogst gemeten intensiteit zal moeten worden gerapporteerd.

De elementen wat niet beschreven staan in IP 501 zoals cadmium(228.802 en 214.440nm), chroom(205.2560 en 267.716nm), koper(324.752 en 327.393nm), kalium(766.490nm), magnesium(280.271 en 279.0777nm) en lood(217.00 en 283.306nm) zijn de geschikte golflengtes en voldoen aan de zes parameters. De hoogste gemeten intensiteit zal moeten worden gerapporteerd.

ASTM D4951 organisch

De elementen volgens ASTM D4951 zoals calcium 317.933, magnesium 285.213nm, fosfor 214.914nm en zink 213.434 zijn de geschikte golflengtes die gerapporteerd moeten worden. De ondergrens van deze vier elementen bij deze golflengte is kleiner dan 5PPM. Deze 4 golflengtes voldoen aan de precies, juistheid, herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid, detectiegrens en lineariteit.

Calcium bij 315.887 nm, magnesium(280.271 en 279.553nm), fosfor 213.617nm en zink(206.200nm en 202.548nm) zal extra worden meegenomen als golflengte ter controle. Deze zes golflengte hebben geen ondergrens van 5PPM en voldoen aan de precies, juistheid, herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid en lineariteit.

De hoogste intensiteit van de elementen zal gerapporteerd moeten worden.

Daarnaast is het belangrijk als er organisch wordt gemeten op de ICP dat er droog wordt begonnen en afgesloten. De opstart en afsluit procedure hebben een positief invloed gehad op de meetresultaten en is opgenomen in de werkvoorschrift van Saybolt.

6. Aanbevelingen

Het bijhouden van een logboek met onder andere een periodieke onderhoud en opnieuw bereiden van de standaarden kan in de toekomst informatie geven of kleine en grote handelingen een positieve effect geeft.

Daarnaast zal er bepaald moeten worden wat de RSD van een triplo meting maximaal mag zijn om te mogen rapporteren. Dit kan worden meegenomen in de werkvoorschrift van Saybolt.

Tot slot is het verstandig om iedere meetdag de intensiteit van een bepaald element bij te houden. In de loop der tijd zal het een beeld geven of de detector of de ICP stabiel is.

IP501 anorganisch

Doordat de platinaschalen met een ijzeren tang wordt vastgepakt zou er gekeken kunnen worden naar tangen waarvan de punt van de tang gecoat is met platina. Dit om de contaminatie van de ijzergehalte te verminderen.

Er kan gekeken worden naar een 3 of 4 punt kalibratie in plaats van 7 punt kalibratie. Dit kan tijdsbesparend zijn. Ook kan er een 2 punts kalibratie worden gemaakt waarbij de concentratie van ieder element verschillend is. Hier moet de lineariteit wel voldoen aan >0.999

Daarnaast kan er gekeken worden om LOWRANGE te meten waarbij een lagere ondergrens wordt gehanteerd. Dit houdt in dat het asgehalte van 5 tot 50mg te verkrijgen en 0,2 gram flux toe te voegen en aan te vullen met blanko tot 50 gram.

ASTM D4951 organisch

Het volgen van de opstart en afsluit procedure kan veel tijd en problemen voorkomen.

Als er problemen voorkomen m.b.t. het uitvallen van de ICP en afname van de interne standaard, dan kan er gewerkt worden met een ander oplosmiddel namelijk RMK 70. Deze heeft een laag aroma gehalte en zal ook geen roet vorming plaatsvinden in de injector. Deze oplosmiddel is aanwezig op het lab en daarvan is de aroma gehalte bepaald. Deze RMK 70 geeft een lager aroma gehalte dan kerosine die er nu op het lab wordt gebruikt. Een vervolgonderzoek is aangeraden met deze oplosmiddel in plaats van kerosine.

Er zal een vervolgonderzoek moeten komen op verschillende soorten smeeroïlen met verschillende viscositeit. Waarschijnlijk kan dit een effect hebben op de verneveling van het monster en verschillende resultaat geven.

Daarnaast zal er gekeken moeten worden na hoeveel metingen de interne standaard nog stabiel blijft. Dit lijkt na een bepaald aantal metingen af te lopen door bijvoorbeeld roetvorming.

Ten slotte wordt er een vervolgonderzoek geadviseerd om elementen zoals barium, boor, koper, molybdeen en zwavel te kunnen analyseren volgens ASTM D4951.

7. Literatuur

1. http://www.sayboltmaroc.ma/images/fichiers/FCH_3.pdf, geraadpleegd op 10-09-2018
2. <https://www.corelab.com/corporate/history> geraadpleegd op 10-09-2018
3. <https://www.thermofisher.com/nl/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/trace-elemental-analysis-tea-information/icp-oes-information/icp-oes-system-technologies.html> geraadpleegd op 11-01-2019
4. <https://www.ru.nl/science/gi/facilities-activities/elemental-analysis/icp-oes> geraadpleegd op 11-01-2019
5. [https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Introductory_Chemistry/Book%3A_Introductory_Chemistry_\(CK-12\)/05%3A_Electrons_in_Atoms/5.06%3A_Bohr%27s_Atomic_Model](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Introductory_Chemistry/Book%3A_Introductory_Chemistry_(CK-12)/05%3A_Electrons_in_Atoms/5.06%3A_Bohr%27s_Atomic_Model) geraadpleegd op 14-01-2019
6. www.lab-training.com/2015/06/20/characteristics-of-uv-vis-spectrophotometric-detectors/ geraadpleegd op 14-01-2019
7. <https://pdfs.semanticscholar.org/ce07/09af4ba87dd8c05febf968dfe67ddec284.pdf> geraadpleegd op 11-01-2019
8. <https://www.wfscorp.com/sites/default/files/ISO-8217-2012-Table-1-amp-2-1.pdf> geraadpleegd op 19-01-2019
9. <https://www.slideshare.net/moynulbd/loss-prevention-in-bunkering> geraadpleegd op 18-01-2019
10. [file:///C:/Users/acer/AppData/Local/Packages/microsoft.windowscommunicationsapps_8wekyb3d8bbwe/LocalState/Files/S0/5/IP501_2005\[8390\].pdf](file:///C:/Users/acer/AppData/Local/Packages/microsoft.windowscommunicationsapps_8wekyb3d8bbwe/LocalState/Files/S0/5/IP501_2005[8390].pdf) geraadpleegd op 28-12-2019
11. [file:///C:/Users/acer/AppData/Local/Packages/microsoft.windowscommunicationsapps_8wekyb3d8bbwe/LocalState/Files/S0/5/D4951.14\[8424\].pdf](file:///C:/Users/acer/AppData/Local/Packages/microsoft.windowscommunicationsapps_8wekyb3d8bbwe/LocalState/Files/S0/5/D4951.14[8424].pdf) geraadpleegd op 27-12-2018
12. https://esites.vito.be/sites/reflabos/2017/Online%20documenten/WAC_VI_A_001.pdf literatuur validatie geraadpleegd op 17-01-2019
13. https://esites.vito.be/sites/reflabos/2002/Online%20documenten/CMA_2_I_B.1.pdf geraadpleegd op 04-01-2019
14. NVON-commissie, Binas havo/vwo, 5^e druk, Wolters-Noordhoff, Groningen 2004, p.45
15. <https://support.office.com/en-us/article/average-function-047bac88-d466-426c-a32b-8f33eb960cf6g> geraadpleegd op 17-02-2019
16. <https://support.office.com/en-us/article/stddev-function-51fecaaa-231e-4bbb-9230-33650a72c9b0> geraadpleegd op 17-02-2019
17. Dr. J.W.A. Klaessens, *Statistiek, validatie en meetonzekerheid voor het laboratorium*, 3^e druk, Syntax media, Utrecht 2012, p.64
18. [file:///C:/Users/acer/AppData/Local/Packages/microsoft.windowscommunicationsapps_8wekyb3d8bbwe/LocalState/Files/S0/5/consumables%20ICP%20optima%208300\[8190\].pdf](file:///C:/Users/acer/AppData/Local/Packages/microsoft.windowscommunicationsapps_8wekyb3d8bbwe/LocalState/Files/S0/5/consumables%20ICP%20optima%208300[8190].pdf) geraadpleegd 04-04-2019
19. [file:///C:/Users/acer/AppData/Local/Packages/microsoft.windowscommunicationsapps_8wekyb3d8bbwe/LocalState/Files/S0/5/Optima%208300%20ICP-OES%20Specifications\[8201\].pdf](file:///C:/Users/acer/AppData/Local/Packages/microsoft.windowscommunicationsapps_8wekyb3d8bbwe/LocalState/Files/S0/5/Optima%208300%20ICP-OES%20Specifications[8201].pdf) geraadpleegd 04-04-2019
20. http://www.airproducts.nl/microsite/nl/welding_selector/pdf/SDS/argon.pdf geraadpleegd op 10-09-2018
21. www.merckmillipore.com/NL/en/product/2-Propanol,MDA_CHEM-100272 geraadpleegd op 18-09-2018

22. https://www.carlroth.com/downloads/sdb/nl/4/SDB_4890_NL_NL.pdf geraadpleegd op 10-18-2018
23. https://www.carlroth.com/downloads/sdb/nl/4/SDB_4625_BE_NL.pdf geraadpleegd op 18-09-2018
24. http://www.merckmillipore.com/NL/en/product/Toluene,MDA_CHEM-108327 geraadpleegd op 18-09-2018
25. <http://www.veek.nl/veiligheidsbladen/salpeterzuur.pdf> geraadpleegd op 18-09-2018
26. [file:///C:/Users/acer/AppData/Local/Packages/Microsoft.MicrosoftEdge_8wekyb3d8bbwe/TempState/Downloads/137007_SDS_NL_NL%20\(1\).PDF](file:///C:/Users/acer/AppData/Local/Packages/Microsoft.MicrosoftEdge_8wekyb3d8bbwe/TempState/Downloads/137007_SDS_NL_NL%20(1).PDF) geraadpleegd op 18-09-2018
27. http://www.merckmillipore.com/NL/en/product/Aluminium-standard-solution,MDA_CHEM-119770 geraadpleegd op 18-09-2018
28. www.merckmillipore.com/NL/en/product/Iron-standard-solution,MDA_CHEM-119781 geraadpleegd op 18-09-2018
29. http://www.merckmillipore.com/NL/en/product/Sodium-standard-solution,MDA_CHEM-119507 geraadpleegd op 18-09-2018
30. www.merckmillipore.com/NL/en/product/Vanadium-standard-solution,MDA_CHEM-170245
http://www.merckmillipore.com/NL/en/product/Nickel-standard-solution,MDA_CHEM-119792 geraadpleegd op 18-09-2018
31. http://www.merckmillipore.com/NL/en/product/Calcium-standard-solution,MDA_CHEM-119778 geraadpleegd op 18-09-2018
32. http://www.merckmillipore.com/NL/en/product/Silicon-standard-solution,MDA_CHEM-112310 geraadpleegd op 18-09-2018
33. http://www.merckmillipore.com/NL/en/product/Zinc-standard-solution,MDA_CHEM-119806 geraadpleegd op 18-09-2018
34. http://www.merckmillipore.com/NL/en/product/Phosphorus-total-Standard-Solution-CRM,MDA_CHEM-125046 geraadpleegd op 18-09-2018

8. Bijlagen

Bijlage A. Gebruikte chemicaliën

Bijlage A.1 Specificatie gebruikte chemicaliën

Tabel 37. :Gegevens van de gebruikte chemicaliën met de stofnaam, formule, fabrikant, Cas nummer en Zuiverheid in percentages.

Stofnaam	Formule	Fabrikant	Cas	Zuiverheid (%)
Argon	Ar	Praxair	231-147-0	99,999
Perslucht	N.V.T	N.V.T	N.V.T	N.V.T
Kerosine	N.V.T	J.T Baker	64742-47-8	N.V.T
Propan-2-ol	C ₃ H ₈ O	UN1219	67-63-0	99%
Tolueen	C ₇ H ₈	Boom	108-88-3	N.V.T
Zoutzuur	HCl	J.T Baker	7647-01-0	36-38%
Flux (lithium tetra borate)(90:10)	B ₄ Li ₂ O ₇	Alfa Aesar		
Wijnsteenzuur	C ₄ H ₆ O ₆	Boom	87-69-4	99,5-101,0
Salpeterzuur	HNO ₃	Merck	7697-37-2	>65%
Demiwater	H ₂ O	Millipore Elix 10 Systeem	N.V.T	N.V.T

Tabel 38. :Gegevens van de gebruikte standaard oplossingen met de stofnaam, fabrikant en Cas nummer.

Stofnaam	Fabrikant	Cas
Yttrium oil standaard	Conostan	8042-47-5
Calcium oil standaard	Conostan	150-100-205
Fosfor oil standaard	Conostan	150-100-155
Magnesium oil standaard	Conostan	150-100-125
Zink oil standaard	Conostan	150-100-335
S-21 oil standaard	Conostan	150-021-028
Custom oil standaard	Ultra scientific	1807
Aluminium standaard oplossing	Labkings	LK1-00130201
Cadmium standaard oplossing	Labkings	LK1-00480201
Calcium standaard oplossing	Labkings	LK1-00200201
Chroom standaard oplossing	Labkings	LK1-00240201
Fosfor standaard oplossing	Labkings	LK1-00150202
IJzer standaard oplossing	Labkings	LK1-00260201
Kalium standaard oplossing	Labkings	LK1-00190201
Koper standaard oplossing	Labkings	LK1-00290201
Lood standaard oplossing	Labkings	LK1-00820202
Magnesium standaard oplossing	Labkings	LK1-00120202
Natrium standaard oplossing	Labkings	LK1-00110201
Nickel standaard oplossing	Labkings	LK1-00280201
Silicium standaard oplossing	Labkings	LK1-00140202
Vanadium standaard oplossing	Labkings	LK1-00230201
Zink standaard oplossing.	Labkings	LK1-00300201

Bijlage A.2 Gevaren chemicaliën

De gevaren en veiligheidsaanbevelingen van de gebruikte chemicaliën worden hieronder weergegeven.

Argon²⁰

Gevarenpictogrammen

GHS04 Gassen onder druk

Gevarenaanduidingen

H280 Bevat gas onder druk; bij verwarmen kan het exploderen

Veiligheidsaanbevelingen

P403 Opslaan in koele ruimtes die goed geventileerd is.



2-propanol²¹

Gevarenpictogrammen

GHS02 ontvlambaar

GHS07 Schadelijk

Gevarenaanduidingen

H225 Licht ontvlambare vloeistof en damp.

H319 Veroorzaakt oogirritatie.

H336 Kan slaperigheid of duizeligheid veroorzaken.

Veiligheidsaanbevelingen

P210 Verwijderd houden van warmte, hete oppervlakken, vonken, open vuur en andere ontstekingsbronnen. Niet roken.

P223 Houd de opslag goed gesloten

P240 Opslag- en opvangreservoir aarden.

P304+P340 Na inslikken: onmiddellijk een antigifcentrum/arts raadplegen. GEEN braken opwekken.

P304+P340 - NA INADEMING: de persoon in de frisse lucht brengen en ervoor zorgen dat deze gemakkelijk kan ademen

P305+P351+P338 - BIJ CONTACT MET DE OGEN: voorzichtig afspoelen met water gedurende een aantal minuten; contactlenzen verwijderen, indien mogelijk; blijven spoelen

P403 + P235 In een goed geventileerde opslag opslaan en houd de opslag koel.



Wijnsteenzuur²²

Gevarenpictogrammen

GHS07 Schadelijk

Gevarenaanduidingen

H319 Veroorzaakt ernstige oogirritatie

Veiligheidsaanbevelingen

P280 Oogbescherming/gelaatsbescherming dragen.

P305+P351+P338 BIJ CONTACT MET DE OGEN: voorzichtig afspoelen met water gedurende een aantal minuten; contactlenzen verwijderen, indien mogelijk; blijven spoelen.

P337+P313 Bij aanhoudende oogirritatie: een arts raadplegen.

P280 Oogbescherming/gelaatsbescherming dragen.

P305+P351+P338 BIJ CONTACT MET DE OGEN: voorzichtig afspoelen met water gedurende een aantal minuten; contactlenzen verwijderen, indien mogelijk; blijven spoelen.

P337+P313 Bij aanhoudende oogirritatie: een arts raadplegen.



Saybolt A.S. Vlaardingen

Zwavelzuur²³

Gevarenpictogrammen

GHS05 Corrosief irriterend

GHS07 Schadelijk

Gevarenaanduidingen

H290 Kan bijtend zijn voor metalen.

H314 Veroorzaakt ernstige brandwonden en oogletsel.

H335 Kan irritatie van de luchtwegen veroorzaken.

Veiligheidsaanbevelingen

P260 Stof/ rook/ gas/ nevel/ damp/ spuitnevel niet inademen.

P280 Beschermende handschoenen/beschermende kleding/oogbescherming/ gelaatsbescherming dragen.

P303 + P361 + P353 BIJ CONTACT MET DE HUID (of het haar): verontreinigde kleding onmiddellijk uittrekken. Huid met water afspoelen/afdouchen.

P304 + P340 + P310 NA INADEMING: de persoon in de frisse lucht brengen en ervoor zorgen dat deze gemakkelijk kan ademen. Onmiddellijk een ANTIGIFCENTRUM of een arts raadplegen.

P305 + P351 + P338 BIJ CONTACT MET DE OGEN: voorzichtig afspoelen met water gedurende een aantal minuten; contactlenzen verwijderen, indien mogelijk; blijven spoelen.



Tolueen²⁴

Gevarenpictogrammen

GHS02 ontvlambaar

GHS07 Schadelijk

GHS08 Kankerverwekkend mutageen reprotoxisch

Gevarenaanduidingen

H225 Licht ontvlambare vloeistof en damp.

H304 Kan dodelijk zijn als de stof bij inslikken in de luchtwegen terechtkomt.

H315 Veroorzaakt huidirritatie.

H336 Kan slaperigheid of duizeligheid veroorzaken.

H361d Kan schade aanbrengen aan ongeboren kinderen

H373 Kan schade aan organen aanbrengen bij langdurige vrijstelling

Veiligheidsaanbevelingen

P210 Verwijderd houden van warmte, hete oppervlakken, vonken, open vuur en andere ontstekingsbronnen. Niet roken.

P240 Opslag- en opvangreservoir aarden.

P301+P330+ P331 Na inslikken: onmiddellijk een antigifcentrum/arts raadplegen. GEEN braken opwekken.

P314 Bij onwel worden een arts raadplegen

P403 + P233 In een goed geventileerde opslag opslaan en houd de opslag gesloten



Salpeterzuur ²⁵

Gevarenpictogrammen

GHS05 Corrosief irriterend

GHS06 Toxisch

Gevarenaanduidingen

H290 - Kan bijtend zijn voor metalen

H314 - Veroorzaakt ernstige brandwonden en oogletsel

H331 - Giftig bij inademing

Veiligheidsaanbevelingen

P260 - Stof, rook, gas, nevel, spuitnevel niet inademen

P280 - Beschermende handschoenen, beschermende kleding, oogbescherming, gelaatsbescherming dragen

P301+P330+P331 - NA INSLIKKEN: de mond spoelen — GEEN braken opwekken

P303+P361+P353 - BIJ CONTACT MET DE HUID (of het haar): verontreinigde kleding onmiddellijk uittrekken. Huid met water afspoelen/afdouchen

P304+P340 - NA INADEMING: de persoon in de frisse lucht brengen en ervoor zorgen dat deze gemakkelijk kan ademen

P305+P351+P338 - BIJ CONTACT MET DE OGEN: voorzichtig afspoelen met water gedurende een aantal minuten; contactlenzen verwijderen, indien mogelijk; blijven spoelen

P310 - Onmiddellijk een ANTIGIFCENTRUM, een arts raadplegen

P403+P233 - Op een goed geventileerde plaats bewaren.



Zoutzuur ²⁶

Gevarenpictogrammen

GHS05 Corrosief irriterend

GHS07 Schadelijk

Gevarenaanduidingen

H290 Kan bijtend zijn voor metalen.

H314 Veroorzaakt ernstige brandwonden en oogletsel.

H335 Kan irritatie van de luchtwegen veroorzaken.

Veiligheidsaanbevelingen

P260 Stof/ rook/ gas/ nevel/ damp/ spuitnevel niet inademen.

P280 Beschermende handschoenen/beschermende kleding/oogbescherming/ gelaatsbescherming dragen.

P303 + P361 + P353 BIJ CONTACT MET DE HUID (of het haar): verontreinigde kleding onmiddellijk uittrekken. Huid met water afspoelen/afdouchen.

P304 + P340 + P310 NA INADEMING: de persoon in de frisse lucht brengen en ervoor zorgen dat deze gemakkelijk kan ademen. Onmiddellijk een ANTIGIFCENTRUM of een arts raadplegen.

P305 + P351 + P338 BIJ CONTACT MET DE OGEN: voorzichtig afspoelen met water gedurende een aantal minuten; contactlenzen verwijderen, indien mogelijk; blijven spoelen.



Saybolt A.S Vlaardingen

Standaardoplossing ^{27 t/34}

Gevarenpictogrammen

GHS05 Corrosief irriterend

Gevarenaanduidingen

H290 - Kan bijtend zijn voor metalen

H315 - Veroorzaakt ernstige brandwonden en oogletsel

H319 Veroorzaakt ernstige oogirritatie

Veiligheidsaanbevelingen

P302+P352 - BIJ CONTACT MET DE HUID (of het haar): Huid met water afspoelen/afdouchen

P305+P351+P338 - BIJ CONTACT MET DE OGEN: voorzichtig afspoelen met water gedurende een aantal minuten; contactlenzen verwijderen, indien mogelijk; blijven spoelen

