

Eindrapport

Bepaling van Hg in afvalwater

C. Vanhoof, K. Duysens, W. Wouters en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van de Vlaamse overheid
2014/SCT/R/24

Februari 2014



VITO NV

Boeretang 200 - 2400 MOL - BELGIE
Tel. + 32 14 33 55 11 - Fax + 32 14 33 55 99
vito@vito.be - www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)
Bank 375-1117354-90 ING
BE34 3751 1173 5490 - BBRUBEBB

SAMENVATTING

In het eerste deel van deze studie werd de online Hg analyser geëvalueerd voor de bepaling van Hg in afvalwater. Meervoudige analyses van standaardoplossingen en (gedopeerde) afvalwaters werden uitgevoerd waarbij de terugvinding van verschillende Hg species, de invloed van organische matrix en de aanwezigheid van deeltjes werden onderzocht.

Op basis van de uitgevoerde experimenten kan volgende besluit worden geformuleerd:

- Het online Hg systeem biedt de mogelijkheid om kwaliteitsvol en reproduceerbaar Hg metingen uit te voeren. Het oxidatieproces met het BrCl reagens is voldoende robuust om methylkwik verbindingen in afvalwaters (na filtratie) kwantitatief om te zetten.
- Het online Hg systeem is niet geschikt om afvalwater met deeltjes te analyseren. Verfijnen van de deeltjes met een mechanische mixer kan dit probleem niet ondervangen.
- Het online Hg systeem is voldoende robuust om interferentie van Cl tot minimum 20 g/l en van C tot minimum 150 mg C/l te ondervangen.
- Bij de uitgevoerde experimenten werd vastgesteld dat de spreiding van de replicates kan oplopen tot 10 %. Op regelmatige basis spoelen van het systeem met HCl resulteert in een daling van deze spreiding.
- Het verbruik van de reagentia met dit online systeem ligt een factor 2 à 3 hoger in vergelijking met een traditionele Hg analyser.

In een tweede deel van deze studie werd de off-line digestie met het BrCl reagens voor de ontsluiting van afvalwater onderzocht. In WAC/III/B is beschreven dat bij de bepaling van kwik voor afvalwater een ontsluiting dient te worden uitgevoerd. De aqua regia ontsluiting (WAC/III/B/002) [en de salpeterzuurontsluiting (WAC/III/B/001) indien geconserveerd met BrCl] kan tot op heden als de referentiemethode worden beschouwd. Momenteel is reeds in WAC voorzien dat ontsluiting met BrCl oplossing bij kamertemperatuur gedurende min. 24 u volgens ISO12846:2012 § 7.4 (kT) en/of ontsluiting met BrCl-reagens bij verhoogde temperatuur, BrCl (hT) volgens EPA 1631, mogelijk is. Echter weinig (validatie)gegevens zijn bekend omtrent de robuustheid van deze methode. Omwille van de beperkte beschikbare informatie werden een aantal vergelijkende testen uitgevoerd waarbij de ontsluiting met BrCl reagens werd uitgevoerd op kamertemperatuur (min. 24 uur) en bij verhoogde temperatuur (95°C, 1 uur en 60°C, 2 uur). Doel is om een BrCl destructie te kunnen vastleggen die vergelijkbare resultaten geeft met de aqua regia destructiemethode.

Op basis van de bekomen resultaten kunnen volgende bevindingen geformuleerd worden:

- De destructie met BrCl gebruikmakend van 2% BrCl reagens resulteert in vergelijkbare resultaten indien deze gedurende 24 uur bij kamertemperatuur (cfr ISO 12846) wordt uitgevoerd of gedurende 2 uur bij 60°C. Digestie bij 95°C gedurende 1 uur leidde tot lagere Hg rendementen en bijgevolg strekt deze methodiek niet tot aanbeveling.
- Bij de uitgevoerde testen werd vastgesteld dat het toevoegen van 2% BrCl reagens kan leiden dat onvolledige terugvinding van de (methyl)Hg verbinding. Het toevoegen van 4% BrCl resulteert in een meer intense gele kleurvorming en hogere rendementen. Deze gele kleur is een maat voor de aanwezigheid van vrij broom. De bekomen rendementen zijn ook in overeenstemming met de resultaten bekomen na conservering met $\text{HNO}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en aqua regia digestie. Digestie met 4% BrCl reagens bij kamertemperatuur gedurende 24 uur of digestie bij 60°C gedurende 2 uur resulteert in vergelijkbare resultaten.
- Conform ISO 12846 dient gecontroleerd te worden of een overmaat BrCl reagens werd toegevoegd door te verifiëren of de gele kleur (als maat voor vrije broom) behouden blijft. Echter in praktijk wordt vastgesteld dat bij afvalwaters het niet altijd evident is om deze gele kleur visueel waar te nemen. Toch werd vastgesteld dat de aanwezigheid van een

intense gele kleur minimaal nodig is om maximale Hg rendementen te bekomen. Bijkomende kwaliteitscontroles zijn nodig in het laboratorium om maximale Hg rendementen op afvalwater te onderbouwen.

INHOUD

Samenvatting	I
Inhoud	III
Lijst van tabellen	V
Lijst van figuren	VI
HOOFDSTUK 1. Inleiding	1
HOOFDSTUK 2. Evaluatie van de online Hg analyser	3
2.1. Literatuur	3
2.2. Beschrijving online Hg analyser voor evaluatie	4
2.3. Uitgevoerde experimenten	4
2.4. Controle van de kalibratie	5
2.5. Bepalen van de juistheid, herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid op basis van standaardoplossingen	6
2.6. Invloed van de interferenten	8
2.6.1. Invloed van het Cl gehalte bij de Hg bepaling	8
2.6.2. Invloed van het C-gehalte bij de Hg bepaling	8
2.7. Analyse van afvalwaters	8
2.7.1. Analyse van niet gefiltreerde afvalwaters na dopering	10
2.7.2. Analyse van gefiltreerde afvalwaters na dopering	10
2.8. Besluit	11
HOOFDSTUK 3. Evaluatie off-line digestie met Broomchloride reagens	12
3.1. Inleiding	12
3.2. Proefopzet	12
3.3. Resultaten	13
3.3.1. Afvalwaters geconserveerd met 1% HCl en digestie met 2% 0.1N Br/BrO ₃ ⁻ oplossing bij kamertemperatuur, 24 uur	13
3.3.2. Afvalwaters geconserveerd met 1% HCl en digestie met 2% 0.1N Br/BrO ₃ ⁻ oplossing bij 95°C gedurende 1 uur	15
3.3.3. Afvalwaters geconserveerd met 1% HCl en digestie met 2% 0.1N Br/BrO ₃ ⁻ oplossing bij 60°C, 2 uur	17
3.3.4. Invloed concentratie BrCl reagens bij digestie op kamertemperatuur, 24 uur	19
3.3.5. Invloed concentratie BrCl reagens bij digestie op 60°C, 2 uur	21
3.3.6. Invloed van het C-gehalte op de bepaling van MeHg	23
3.4. Samenvatting ontsluitingsmethoden voor de bepaling van Hg	23
3.5. Besluit	25
HOOFDSTUK 4. Besluit	27

Bijlage A Hg resultaten van de off-line digestiemethoden	29
Literatuurlijst	32

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 Herhaalbaarheid van standaardoplossingen _____	7
Tabel 2 Reproduceerbaarheid van standaardoplossingen _____	7
Tabel 3 Invloed van Cl ⁻ -concentratie op 1 µg/l Hg-standaardoplossingen _____	8
Tabel 4 Invloed van C-concentratie op 1 µg/l MeHg-standaardoplossingen _____	8
Tabel 5 Resultaten voor pH, Cl ⁻ in NPOC in de afvalwaters _____	9
Tabel 6 Resultaten van gefiltreerde afvalwaters na dopering met 1.5 µg/l MeHg _____	10
Tabel 7 Invloed van het C-gehalte op de bepaling van 1.5 µg/l MeHg standaard (digestie met 2 en 4% BrCl reagens bij 60°C, 2 uur) _____	23
Tabel 8 Beschrijving toegepaste conserverings- en ontsluitingsmethoden _____	23
Tabel 9 Hg resultaten na off-line digestie van 1.5 µg/l MeHg gedopeerde afvalwaters _____	29
Tabel 10 Hg resultaten na off-line digestie van 100 µg/l MeHg gedopeerde afvalwaters _____	29
Tabel 11 Hg resultaten na off-line digestie met 2% en 4% BrCl reagens van 1.5 µg/l MeHg gedopeerde afvalwaters _____	30
Tabel 12 Hg resultaten na off-line digestie met 2% en 4% BrCl reagens van 100 µg/l MeHg gedopeerde afvalwaters _____	30
Tabel 13 Samenvatting Hg resultaten na off-line digestie van 1.5 µg/l gedopeerde afvalwaters _____	30
Tabel 14 Samenvatting Hg resultaten na off-line digestie van 100 µg/l gedopeerde afvalwaters _____	31

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1 Schematische weergave van de online Hg analyser	4
Figuur 2 Onafhankelijke controle na kalibratie	6
Figuur 3 Driftcontrole van hoogste ijkstandaard	6
Figuur 4 Visuele weergave van de afvalwaters (3 linkse buisjes bevatten een Hg standard, MeHg standard en blanco, resp.)	9
Figuur 5 Weergave van de monster na filtratie en dopering met MeHg (en 1% HCl)	10
Figuur 6 Rendementen van gefiltreerde afvalwaters na dopering met 1.5 µg/l MeHg (± 2 *stdev)	11
Figuur 7 Monsters (1.5 µg/l MeHg) geconserveerd met 1% HCl en 2% 0.1N Br/BrO ₃ ⁻ , na 24u bij kamertemperatuur	13
Figuur 8 Hg rendementen van 1.5 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater na destructie bij kamertemperatuur, 24 uur	14
Figuur 9 Hg rendementen van 100 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater na destructie bij kamertemperatuur, 24 uur	14
Figuur 10 Monsters (1.5 µg/l MeHg) geconserveerd met 1% HCl en 2% 0.1N Br/BrO ₃ ⁻ , vóór digestie	15
Figuur 11 Monsters (1.5 µg/l MeHg) geconserveerd met 1% HCl en 2% 0.1N Br/BrO ₃ ⁻ , na digestie bij 95°C, 1 uur	16
Figuur 12 Hg rendementen van 1.5 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater na destructie bij 95°C, 1 uur	16
Figuur 13 Hg rendementen van 100 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater na destructie bij 95°C, 1 uur	17
Figuur 14 Monsters (100 µg/l MeHg) geconserveerd met 1% HCl en 2% 0.1N Br/BrO ₃ ⁻ , na digestie bij 60°C, 2 uur	18
Figuur 15 Hg rendementen van 1.5 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater na destructie bij 60°C, 2 uur	18
Figuur 16 Hg rendementen van 100 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater na destructie bij 60°C, 2 uur	19
Figuur 17 Hg rendementen van 1.5 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater na destructie met 2% en 4% BrCl bij kamertemperatuur, 24 uur	20
Figuur 18 Hg rendementen van 100 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater na destructie met 2% en 4% BrCl bij kamertemperatuur, 24 uur	20
Figuur 19 Monsters (1.5 µg/l MeHg) geconserveerd met 1% HCl en 4% 0.1N Br/BrO ₃ ⁻ , na digestie bij 60°C, 2 uur	21
Figuur 20 Hg rendementen van 1.5 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater na destructie met 2% en 4% BrCl bij 60°C, 2 uur	22
Figuur 21 Hg rendementen van 100 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater na destructie met 2% en 4% BrCl bij 60°C, 2 uur	22
Figuur 22 Hg rendementen ifv de conserverings- en ontsluitingsmethode van 1.5 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater	24
Figuur 23 Hg rendementen ifv de conserverings- en ontsluitingsmethode van 100 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater	25

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

Vanuit de erkende laboratoria werd de vraag geformuleerd om een online digestie methode voor de bepaling van Hg in water op te nemen in het Compendium voor Wateranalyses (WAC). Dit is ingegeven door de eenvoud en automatiseerbaarheid van de methode alsook het gebruik van een BrCl ontsluiting met UV-cracker (versus $K_2Cr_2O_7$ met verwarmingsblok). Immers het gebruik van $K_2Cr_2O_7$ zal vanaf 2016 verboden worden zoals opgenomen in de REACH regelgeving (zie volgende paragraaf). Op dit moment zijn er echter geen ISO of EN referenties voorhanden om naar te verwijzen voor de online ontsluiting met BrCl reagens. Het doel van deze studie is een evaluatie uit te voeren van deze online ontsluitingsmethode voor de bepaling van Hg in afvalwater. De nadruk van het onderzoek zal liggen op de terugvinding van verschillende Hg species, de invloed van organische matrix en zwevende deeltjes.

Volgens REACH wetgeving komt er een verbod op het gebruik van kalium dichromaat ($K_2Cr_2O_7$).

According to commission regulation (EU) No 348/2013 of 17 April 2013 amending Annex XIV to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH),

(6) Potassium dichromate meets the criteria for classification as carcinogenic (category 1B), mutagenic (category 1B) and toxic for reproduction (category 1B) in accordance with Regulation (EC) No 1272/2008 and therefore meets the criteria for inclusion in Annex XIV to Regulation (EC) No 1907/2006 set out in Article 57(a), (b) and (c) of that Regulation.

(14) Concerning the seven chromium compounds, the Agency proposed the latest application date to be set at 21 months after entry into force of this Regulation. However, based on a discussion with Member States, a broader appreciation of the significance of the specific structure of the relevant markets and the related supply chains leads to the conclusion that the latest application date should be set at 35 months after entry into force of this Regulation.

(15) For each of the substances listed in the Annex to this Regulation the sunset date referred to in Article 58(1)(c)(i) of Regulation (EC) No 1907/2006 should be 18 months after the latest application date referred to in Article 58(1)(c)(ii) of that Regulation.

Kwik wordt als element doorgaans afzonderlijk gemeten in water. Dit is ingegeven door het feit dat de conservering van Hg in een apart recipiënt dient te gebeuren en dat er relatief goedkope, eenvoudige en vooral gevoelige analysemethoden voorhanden zijn (koude damp - atomaire absorptiespectrometrie (CV-AAS) of koude damp - atomaire fluorescentiespectrometrie (CV-AFS)). Voor de bepaling van Hg in water zijn verschillende ISO, EN en EPA's beschikbaar die in sommige gevallen ook verschillende conserverings- en ontsluitingsmethoden beschrijven. Recent werd in de laatste versie van ISO 5667-3¹ (de referentie voor wat betreft conservering gedefinieerd in WAC/I/A/010) bovendien zelfs gesteld dat een afzonderlijke conservering van Hg niet noodzakelijk is (m.a.w. enkel conservering met HNO_3). De beschikbaarheid van al deze weinig uniforme informatie rond conservering en ontsluiting in de Internationale en Europese normen heeft tot een soort wildgroei gezorgd van aanbevolen methoden en mogelijke combinaties voor de bepaling van Hg in water. Vanuit Europa en ISO is er wel een tendens om af te stappen van kaliumdichromaat als conserveringsmiddel (zie bovenstaande EU regelgeving) en over te stappen naar het gebruik van

BrCl reagens. Dit reagentia heeft als bijkomend voordeel dat het ook kan worden gebruikt voor de ontsluiting van Hg in watermonsters. Door verschillende fabrikanten werden hiervoor recentelijk online destructie- en bepalingmodules commercieel aangeboden.

Het gebruik van een online UV oxidatie elimineert de noodzaak voor tijdrovende monstervoorbehandeling en is bovendien automatiseerbaar in het laboratorium. Het systeem omvat het koppelen van de kwik analyzer met een UV- cracker en bijbehorende koelmodules. Het monster wordt gemengd met een oxidant stroom (BrCl reagens) en gaat dan door de UV-cracker bij verhoogde temperatuur. De UV-straling verhoogt de snelheid van de bromeringsreactie, waardoor de oxidatie van organische kwik verbindingen wordt versneld. Het geoxideerde kwik wordt vermengd met een reductiemiddel (gewoonlijk aangezuurd SnCl_2) en de kwikdamp wordt vervolgens met argon vervoerd naar een gas-vloeistofscheider en de detector.

In deze studie werd de online Hg analyser geëvalueerd voor de bepaling van Hg in afvalwater. Meervoudige analyses van standaardoplossingen en (gedopeerde) afvalwaters werden uitgevoerd waarbij de terugvinding van verschillende Hg species, de invloed van organische matrix en de aanwezigheid van deeltjes werden onderzocht.

In een tweede deel van deze studie werd de off-line digestie met het BrCl reagens voor de ontsluiting van afvalwater onderzocht. Zoals beschreven in WAC/III/B omvat dit een ontsluiting met BrCl reagens bij kamertemperatuur gedurende minimum 24 u volgens ISO12846:2012 § 7.4² of een ontsluiting met BrCl-reagens bij verhoogde temperatuur, volgens EPA 1631³. In ISO 12846 is een opmerking opgenomen dat deze standaard mag toegepast worden voor industrieel en huishoudelijk afvalwater na een bijkomende digestie onder passende condities en na geschikte methodevalidatie. In EPA 1631 wordt aangegeven dat monsters met een hoge organische matrix hogere gehalten aan BrCl reagens vereisen en bijgevolg langere oxidatietijden of verhoogde temperaturen (bv. 50°C) gedurende 6 uur nodig kunnen zijn. De oxidatie moet blijven duren tot een volledige oxidatie wordt bereikt. Een volledige oxidatie kan worden bepaald door visueel te observeren of een permanente gele kleur overblijft in het monster of door gebruik te maken van een zetmeeljodide indicatorpapier om resterend vrij oxidatiemiddel te testen. Het monster kan eventueel ook verdund worden om de hoeveelheid vereist BrCl te reduceren, mits het resulterend gehalte aan Hg voldoende is om betrouwbare metingen uit te voeren.

Omwille van de beperkte beschikbare informatie werden een aantal vergelijkende testen uitgevoerd waarbij de ontsluiting met BrCl reagens werd uitgevoerd op kamertemperatuur (min. 24 uur) en bij verhoogde temperatuur (95°C, 1 uur en 60°C, 2 uur).

HOOFDSTUK 2. EVALUATIE VAN DE ONLINE HG ANALYSER

2.1. LITERATUUR

In de literatuur worden verschillende systemen beschreven die de online bepaling van Hg in water beschrijven. Leopold *et al.*⁴ evalueerde een automatische online UV digestiemethode voor de bepaling van lage gehalten aan Hg in water met een hoog opgelost organisch koolstofgehalte. Het ontwikkelde flow injectie analysesysteem (FIAS) bestond uit een UV-lamp, een quartz reactiebuis voor de online bestraling van het monster en een nano-goud collector voor de preconcentratie van de opgeloste Hg deeltjes. Het FIAS systeem was gekoppeld aan een atomaire fluorescentie analyser (AFS) voor de Hg meting. Deze procedure liet toe om Hg te bepalen in watermonsters tot 15 mg C/l als opgelost organisch koolstof door toevoeging van 1% (v/v) watersofoperoxide oplossing en online UV bestraling gedurende 6 min. Toevoeging van sterke oxidantia en andere reagentia werd vermeden omwille van het gebruik van de katalytisch actieve nano-goud collector voor de preconcentratie van de opgeloste Hg deeltjes.

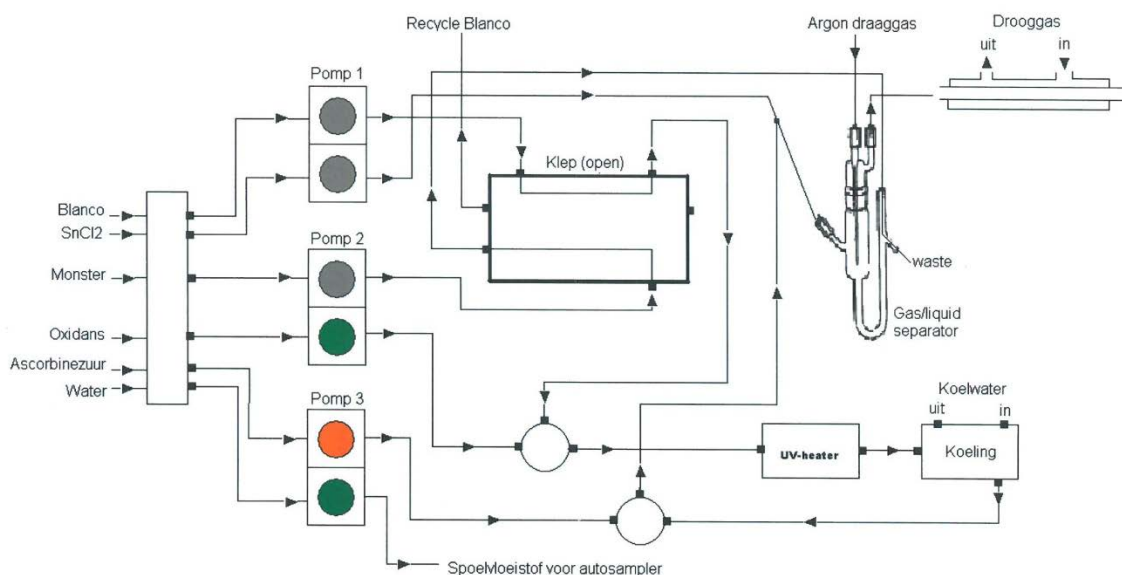
Leopold *et al.*⁵ valideerde ook het geautomatiseerde flow injectie (FI) analysesysteem met BrCl als oxidator voor de omzetting van opgeloste Hg species en de oxidatie van opgeloste organische koolstof (DOC). Het FI-systeem werd gekoppeld aan een koude damp - atomaire fluorescentie spectrometer (CV-AFS) voor de detectie van Hg. Het systeem biedt een detectiegrens van 16 pg Hg/l bij een monstervolume van 7 ml. De relatieve standaardafwijking is ongeveer 4-10 % . Een 3-voudige meting van één monster is volledig verwerkt binnen 15 minuten. Opgeloste organische koolstof, chloride en jodide -ionen worden getolereerd in concentraties tot 15 mg DOC/l, 21 g Cl/l en 10 mg I/l .

Een automatisch doorstroomsysteem voor snelle online bemonstering, digestie en preconcentratie voor de bepaling van totaal Hg in zeewater, werd ontwikkeld en gevalideerd door Sun *et al.*⁶ . In dit systeem werd zowel een UV cracker als broommonochloride (1 % v/v) gebruikt om een snelle en betrouwbare digestie van het monster te bekomen. Actieve goud kolommen werden gebruikt als preconcentratiestap voor Hg. Het digestiesysteem werd gekoppeld aan een koude damp - atomaire fluorescentie spectrometer (CV-AFS), resulterend in een detectiegrens voor totaal kwik van 0,04 ng/l. De analysetijd bedroeg 6,5 minuten per monster. Vergelijkende analyses van 16 zeewatermonsters volgens deze methode en de EPA –methode 1631 resulteerde in een correlatiecoëfficiënt van 0,9762.

In een applicatienota van PSAnalytical werd de bepaling van Hg in water gebruikmakend van een automatische UV digestie met BrCl reagens gekoppeld aan koude damp - atomaire fluorescentie spectrometrie (CV-AFS) beschreven⁷ . Het systeem is beschreven in paragraaf 2.2. Een kalibratielijijn werd opgesteld van 0 tot 300 ng Hg/l met 25 ng Hg/l als laagste standaard. Rivierwater gedopeerd met 30 and 60 ppt Hg²⁺ resulteerde in een rendement van respectievelijk 103 en 102%. Om het effect van de UV oxidatie te evalueren, werd een standaard van 80 ng/l methylkwikchloride in water geanalyseerd met en zonder de UV-lamp, maar enkel een online behandeling met het BrCl reagens. Zonder gebruik van de UV-lamp werd een rendement van 6% (tov Hg²⁺) bekomen, met UV oxidatie (bij 100°C) werd een rendement van 98% bekomen. Een volledige oxidatie van methylHg werd bekomen binnen de 2 minuten.

2.2. BESCHRIJVING ONLINE HG ANALYSER VOOR EVALUATIE

De evaluatie van de inzetbaarheid van een online Hg analyser werd uitgevoerd op het Millennium Merlin systeem van PSA analytical. Een schematische weergave van het systeem is weergegeven in Figuur 1. Het systeem omvat een UV-heater en een koelingsmodule. Het monster wordt online gemengd met een oxidans bestaande uit met HCl aangezuurd bromide/bromaat reagens, welke dan door de UV-heater gaat. Door de combinatie van de UV-straling en verhoogde temperatuur worden alle Hg verbindingen geoxideerd tot Hg^{2+} . Na de destructie wordt de reactievloeistof afgekoeld en online wordt ascorbinezuur toegevoegd om de overmaat oxidans te neutraliseren. Vervolgens wordt $SnCl_2$ toegevoegd voor de reductie ter vorming van elementaire kwikdamp (Hg^0). Het monster/reductans-mengsel gaat naar een vloeistof/gas-scheider waar de kwikdamp door een argonstroom uit de oplossing geblazen wordt. De oplossing wordt afgezogen en verwijderd en de kwikdamp gaat naar een droogtrap (membraan). De kwikdamp gaat dan verder naar de AFS detector.



Figuur 1 Schematische weergave van de online Hg analyser

Voor het uitvoeren van de experimenten werden de instellingen zoals aangegeven door de leverancier, gehanteerd. Er werden geen bijkomende optimalisaties uitgevoerd.

Opmerking: De UV-oxidatie werd uitgevoerd bij kamertemperatuur en niet bij verhoogde temperatuur (100°C) omwille van technische problemen.

2.3. UITGEVOERDE EXPERIMENTEN

Voor de evaluatie van de online Hg analyser werden volgende experimenten uitgevoerd:

- Dagelijks werd een nieuwe kalibratielijns opgesteld. Na het opstellen van de kalibratielijns werden steeds een blanco en een onafhankelijke controle (1 μg Hg/l) gemeten. Een driftcontrole met de hoogste ijkstandaard (2 μg Hg/l) werd op het einde van de meetreeks meegenomen.
- De juistheid, de herhaalbaarheid en de reproduceerbaarheid werd bepaald op 3 standaardoplossingen bestaande uit 1) een mix van 0.8 μg /l Hg^{2+} -oplossing en 0.8 μg /l MeHg; 2) 0.8 μg /l Hg^{2+} -oplossing en 3) 0.8 μg /l MeHg.
- De invloed van interferenten werd nagegaan:

- Invloed van het Cl gehalte tot een concentratieniveau van 20 g Cl/l op een Hg standaard van 1 µg/l
- Invloed van het C-gehalte tot een concentratieniveau van 150 mg C/l op een Hg standaard van 1 µg/l
- Gedopeerde afvalwaters (aanwezigheid van zwevende deeltjes, Cl en C interferentie) werden geanalyseerd

Volgende reagentia werden aangemaakt voor het uitvoeren van de online metingen:

- 0.1N Br/BrO₃ oplossing
1.4 g KBrO₃ + 6 g KBr in 500 ml H₂O, bewaren in donkere fles.
- Blank: 1% HCl + 2% Br/BrO₃
5 ml HCl + 10 ml Br/BrO₃ 0.1 N in 500 ml H₂O.
- Oxidans: 10% HCl + 10% 0.1N Br/BrO₃
50 ml HCl + 50 ml Br/BrO₃ 0.1N in 500 ml H₂O.
- Reductans: 2% SnCl₂ in 10% HCl
10g SnCl₂ oplossen in 50 ml HCl supr. en aanlengen tot 500 ml met H₂O.
- Ijkstandaarden Hg (Hg²⁺ oplossing): 0 µg/l – 0.1 µg/l – 0.5 µg/l – 1 µg/l en 2 µg/l
Breng in maatkolf van 100 ml, ongeveer 50 ml H₂O + 1 ml HCl surpr. + X ml 100 µg/l Hg.
Aanlengen tot maatstreep + 2 ml 0.1N Br/BrO₃.
- Onafhankelijke controlestandaarden:
 - Blanco
 - 1 µg/l Hg²⁺-oplossing (Hg)
 - 0.8 µg/l Hg²⁺-oplossing (Hg)
 - 0.8 µg/l methykwik (MeHg)
 - Mix van 0.8 µg/l Hg en 0.8 µg/l MeHg

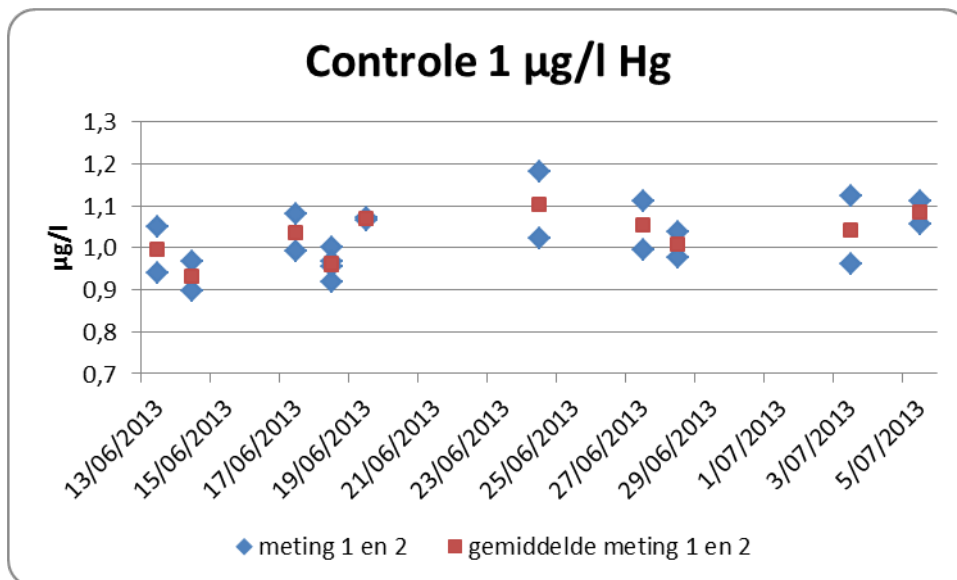
2.4. CONTROLE VAN DE KALIBRATIE

De opgestelde kalibratielijne werd dagelijks opgesteld en gecontroleerd met een blanco, een onafhankelijke controle van 1 µg Hg/l. Een driftcontrole met de hoogste ijkstandaard van 2 µg Hg/l werd geanalyseerd op het einde van elke meetreeks. Van elke meting werden 2 replicates uitgevoerd die bij deze evaluatie eveneens afzonderlijk worden gerapporteerd, in praktijk wordt steeds de gemiddelde waarde gerapporteerd.

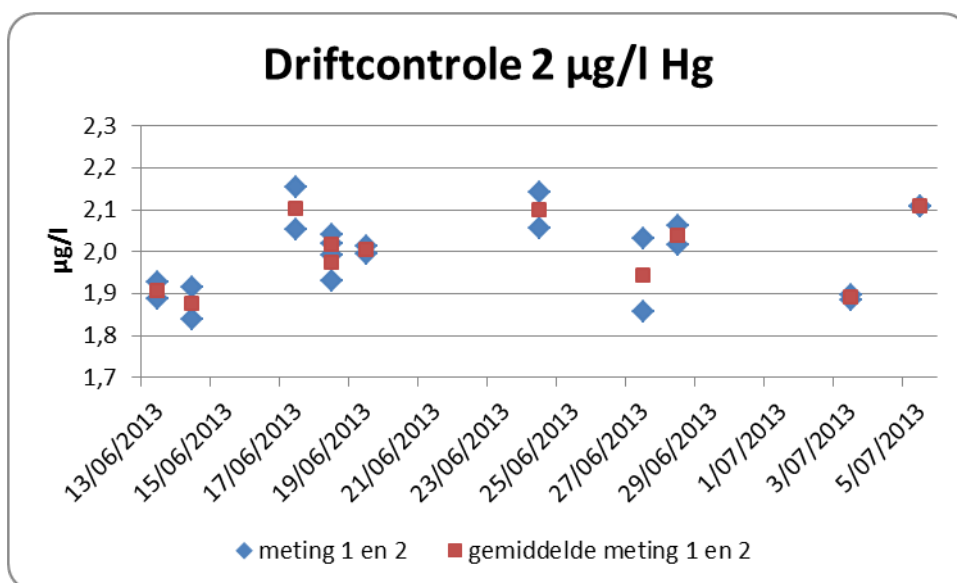
De blancowaarde varieerde tussen -0.009 en 0.03 µg/l (n=20), wat beduidend meer dan een factor 10 lager ligt dan de laagste standaard van 0.1 µg/l.

Uit Figuur 2 kan men afleiden dat de gemiddelde waarde van de replicates voor de 1 µg Hg/l onafhankelijke controle varieert tussen 0.9 en 1.1 µg/l, wat aanvaardbaar is. Niettegenstaande de gemiddelde waarde van de replicates voldoet aan de kwaliteitseis, wordt wel vastgesteld dat de spreiding van de 2 replicates kan oplopen tot 10%. Proefondervindelijk werd waargenomen dat voldoende spoelen met zuur (10% v/v HCl) en vervolgens ultra puur water resulteerde in een lagere spreiding van de replicates.

De resultaten van de driftcontrole (Figuur 3) tonen aan dat de gemiddelde waarde van de replicates voor de 2 µg Hg/l driftcontrole varieert tussen 1.87 en 2.11 µg/l, wat aanvaardbaar is. Eenzelfde opmerking wat betreft de spreiding op de replicates is hier van toepassing.



Figuur 2 Onafhankelijke controle na kalibratie



Figuur 3 Driftcontrole van hoogste ijkstandaard

2.5. BEPALEN VAN DE JUISTHEID, HERHAALBAARHEID EN REPRODUCEERBAARHEID OP BASIS VAN STANDAARDOPLOSSINGEN

Voor de herhaalbaarheid werden 3 standaardoplossingen onmiddellijk na elkaar in 10-voud geanalyseerd. Standaardoplossing 1 is een mix van 0.8 µg/l Hg²⁺-oplossing en 0.8 µg/l MeHg, standaardoplossing 2 bestaat uit 0.8 µg/l Hg²⁺-oplossing en standaardoplossing 3 bestaat uit 0.8 µg/l MeHg. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 1. De relatieve spreiding op de herhaalbaarheidsmetingen ligt voor de 3 standaardoplossingen lager dan 5% en de bias t.o.v. de gemiddelde waarde is lager dan 6%.

Tabel 1 Herhaalbaarheid van standaardoplossingen

	Standaard 1 (µg/l) 0.8 µg/l Hg²⁺ + 0.8 µg/l MeHg	Standaard 2 (µg/l) 0.8 µg/l Hg²⁺	Standaard 3 (µg/l) 0.8 µg/l MeHg
meting 1	1,64	0,861	0,748
meting 2	1,55	0,756	0,766
meting 3	1,57	0,841	0,767
meting 4	1,61	0,814	0,807
meting 5	1,50	0,804	0,746
meting 6	1,54	0,796	0,736
meting 7	1,54	0,805	0,769
meting 8	1,55	0,764	0,759
meting 9	1,62	0,781	0,736
meting 10	1,58	0,801	0,712
Gemiddelde	1,57	0,802	0,755
Stdev	0,05	0,032	0,026
RSD(%)	2,85	3,98	3,39
Bias (%)	-1,91	0,26	-5,68

De reproduceerbaarheid werd bepaald door analyse van dezelfde 3 standaardoplossingen op 7 verschillende dagen. De bekomen resultaten (Tabel 2) tonen aan dat zowel de % RSD als de % bias t.o.v. de gemiddelde waarde lager is dan 7%.

Tabel 2 Reproduceerbaarheid van standaardoplossingen

	Standaard 1 (µg/l) 0.8 µg/l Hg²⁺ + 0.8 µg/l MeHg	Standaard 2 (µg/l) 0.8 µg/l Hg²⁺	Standaard 3 (µg/l) 0.8 µg/l MeHg
meting 1	1,52	0,828	0,776
meting 2	1,71	0,844	0,854
meting 3	1,60	0,942	0,921
meting 4	1,64	0,822	0,809
meting 5	1,64	0,885	0,840
meting 6	1,62	0,756	0,788
meting 7	-	0,881	0,881
Gemiddelde	1,62	0,851	0,839
Stdev	0,06	0,059	0,052
RSD(%)	3,70	6,89	6,20
Bias (%)	1,47	6,39	4,82

2.6. INVLOED VAN DE INTERFERENTEN

2.6.1. INVLOED VAN HET Cl GEHALTE BIJ DE Hg BEPALING

De invloed van het Cl-gehalte werd nagegaan tot een concentratie van 20 g/l. Verschillende Cl concentraties werden toegevoegd aan een 1 µg/l Hg standaardoplossing. Alle oplossingen werden geanalyseerd in duplo. In Tabel 3 zijn de bekomen rendementen weergegeven van de 1 µg/l Hg standaardoplossingen met verschillende zoutconcentraties ten opzichte van deze zonder Cl.

Tabel 3 Invloed van Cl-concentratie op 1 µg/l Hg-standaardoplossingen

Cl concentratie (g/l)	Rendement in % (n=2)
0.5	99 %/96 %
1	104 %/98 %
5	101 %/105 %
10	107 %/104 %
20	102 %/102 %

Er is geen significante stijging of daling van de 1 µg/l Hg standaard waar te nemen bij een zoutconcentratie tot 20 g/l Cl.

De hoogste Cl-belasting (20 g/l) werd eveneens getest met een 1 µg/l MeHg standaardoplossing. Ook hier is er geen significante stijging of daling waar te nemen, de procentuele afwijking tov de MeHg-standaard zonder Cl bedraagt +2.6%.

2.6.2. INVLOED VAN HET C-GEHALTE BIJ DE Hg BEPALING

Om de invloed van de organische matrix na te gaan werd aan een 1 µg/l MeHg-standaard een verschillende hoeveelheid kaliumwaterstoftalaat-oplossing toegevoegd tot een maximale concentratie van 150 mg C/l.

In Tabel 4 is de procentuele afwijking van de MeHg-standaarden met verschillende C-concentraties t.o.v. van deze zonder C toevoeging weergegeven.

Tabel 4 Invloed van C-concentratie op 1 µg/l MeHg-standaardoplossingen

C concentratie (mg/l)	Rendement in %
10	103
50	99
100	103
150	104

Er is geen significante stijging of daling waar te nemen van de 1 µg/l MeHg standard bij een koolstofconcentratie tot 150 mg/l C.

2.7. ANALYSE VAN AFVALWATERS

Voor de evaluatie van het online Hg systeem werden 17 afvalwaters, aangeleverd door VMM, geanalyseerd. Deze afvalwaters waren afkomstig van diverse industriële sectoren (oa. chemische

industrie, metaalindustrie, voedingsindustrie). Diverse afvalwaters bevatten ook zwevende deeltjes en zijn gekleurd (Figuur 4).



Figuur 4 Visuele weergave van de afvalwaters (3 linkse buisjes bevatten een Hg standard, MeHg standard en blanco, resp.)

Van deze afvalwaters werd de pH, het chloride gehalte, het NPOC gehalte en het Hg gehalte gescreend. De pH metingen werden uitgevoerd met pH-strips. Het chloridegehalte werd gemeten m.b.v. chlorideteststrips (Merckoquant) met een meetbereik van 500 tot ≥ 3000 mg/l Cl^- . Deze zijn enkel te gebruiken binnen het pH-gebied pH 5-8, de Cl^- metingen van afvalwaters die buiten dit pH-gebied liggen, zijn in *italic* weergegeven. Het NPOC-gehalte werd bepaald m.b.v. een TOC-analyser (het meetbereik ligt tussen 10 en 2000 mg/l C, afvalwaters boven het meetbereik werden verdund gemeten). De resultaten bekomen voor pH, Cl^- en NPOC zijn weergegeven in Tabel 5. Er werd geen detecteerbare hoeveelheid Hg gemeten. Bijgevolg werden voor de verdere experimenten de afvalwaters gedopeerd.

Tabel 5 Resultaten voor pH, Cl^- in NPOC in de afvalwaters

monstersnr.	pH	Cl (mg/l)	NPOC (mg/l)
		(mg/l)	(mg/l)
20132632	7	500	959
20132633	7	<500	102
20132634	7-8	2000	19
20132635	7-8	1500	37
20132636	7	500	63
20132637	7	<500	34
20132638	7	1000	56
20132639	11	>3000	2570
20132640	8	2000	46
20132641	7	>3000	67
20132642	6	500	25
20132643	7-8	>3000	94
20132644	6	500	645
20132645	7	500	780
20132646	8	<500	12
20132647	11	>3000	283
20132648	6-7	500	12

2.7.1. ANALYSE VAN NIET GEFILTREERDE AFVALWATERS NA DOPERING

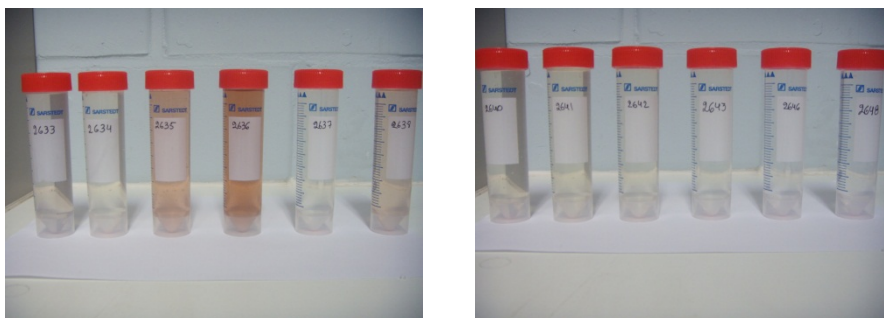
Bij de online bepaling van Hg is het mogelijk dat de aanwezigheid van deeltjes kan leiden tot verstoppingen van het systeem. Bijgevolg werden in eerste instantie 3 afvalwaters geselecteerd die visueel minder verontreinigd lijken en weinig deeltjes bevatten (20132634, 20132643 en 20132648). Deze monsters werden gehomogeniseerd door mechanisch mixen met een ultraturrax. Vervolgens werden deze monsters gedopeerd met 1.5 µg/l MeHg en geconserveerd met 1% HCl en 2% Br/BrO₃-oplossing.

De eerste meting (afvalwater 20132634) resulteert in een terugvinding van 107%, bij de 2^{de} meting (heranalyse 20232634) werd 82% teruggevonden, bij de 3^{de} meting (afvalwater 20132643) resulteert in een rendement van slechts 20% en vervolgens werden steeds resultaten <0.1 mg/l bekomen. Uiteindelijk werd een verstopping van het systeem vastgesteld. Deze metingen tonen aan dat afvalwaters waar zelfs visueel lijkt dat er weinig deeltjes aanwezig zijn, toch problemen kunnen geven bij metingen met het online systeem. Dit werd eveneens als een beperkende factor aangegeven door de leverancier.

2.7.2. ANALYSE VAN GEFILTREERDE AFVALWATERS NA DOPERING

Voor de verdere evaluatie van het systeem werden 12 afvalwaters gefiltreerd over een 0.45 µm filter (Figuur 5). Deze werden vervolgens gedopeerd met 1.5 µg/l MeHg en geconserveerd met 1% HCl en 2% Br/BrO₃⁻-oplossing. Deze monsters werden in 2 of 3-voud geanalyseerd.

Opmerking: Een aantal afvalwaters konden niet worden gefiltreerd en werden bijgevolg niet meegenomen bij de verdere experimenten.



Figuur 5 Weergave van de monster na filtratie en dopering met MeHg (en 1% HCl)

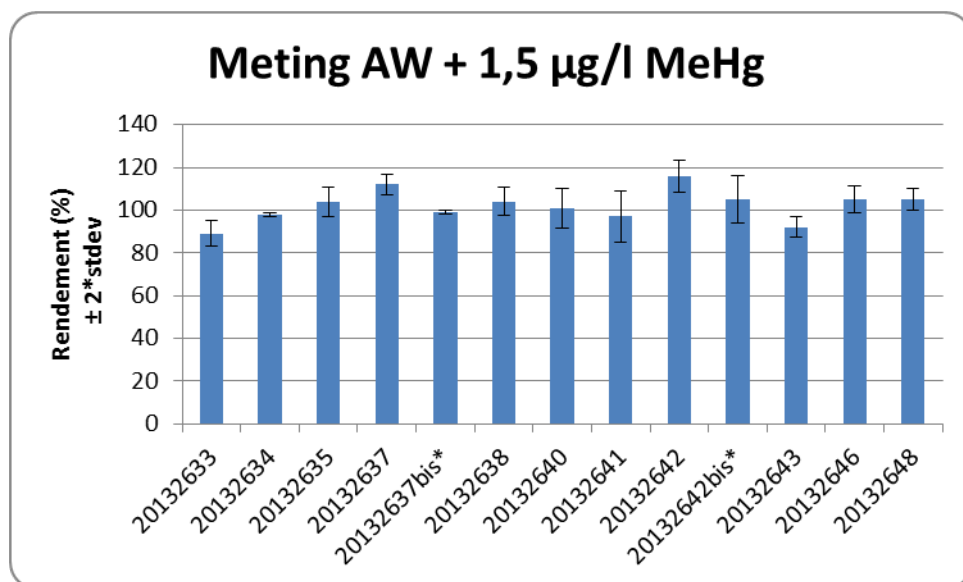
De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 6 en Figuur 6. Voor de verschillende geanalyseerde afvalwaters werden maximale rendementen bekomen. Op de gefiltreerde monsters werden geen specifieke problemen vastgesteld.

Tabel 6 Resultaten van gefiltreerde afvalwaters na dopering met 1.5 µg/l MeHg

	Meting 1 µg/l	Meting 2 µg/l	Meting 3 µg/l	Gemiddelde µg/l	% RSD	Rendement %
20132633	1,38	1,34	1,29	1,34	3,2	89
20132634	1,48	1,47	1,47	1,47	0,5	98
20132635	1,55	1,52	1,62	1,57	3,3	104
20132637	1,71	1,66		1,68	1,9	112
20132637bis*	1,48	1,49		1,49	0,6	99

	Meting 1 µg/l	Meting 2 µg/l	Meting 3 µg/l	Gemiddelde µg/l	% RSD	Rendement %
20132638	1,51	1,60	1,59	1,57	3,1	104
20132640	1,49	1,60	1,47	1,52	4,4	101
20132641	1,56	1,44	1,38	1,46	6,3	97
20132642	1,70	1,78		1,74	3,3	116
20132642bis*	1,52	1,64		1,58	5,5	105
20132643	1,41	1,34	1,39	1,38	2,3	92
20132646	1,54	1,63	1,56	1,58	2,9	105
20132648	1,61	1,55	1,54	1,57	2,6	105

*Deze monsters werden in een andere meetreeks opnieuw geanalyseerd



Figuur 6 Rendementen van gefiltreerde afvalwaters na dopering met 1.5 µg/l MeHg (± 2*stdev)

2.8. BESLUIT

Op basis van de uitgevoerde experimenten kan volgende besluit worden geformuleerd:

- Het online Hg systeem biedt de mogelijkheid om kwaliteitsvol en reproduceerbaar Hg metingen uit te voeren. Het oxidatieproces met het BrCl reagens is voldoende robuust om methylkwik verbindingen in afvalwaters (na filtratie) kwantitatief om te zetten.
- Het online Hg systeem is niet geschikt om afvalwaters (zelfs met deeltjes die niet visueel waarneembaar zijn) te analyseren. Verfijnen van de deeltjes met een mechanische mixer kan dit probleem niet ondervangen.
- Het online Hg systeem is voldoende robuust om interferentie van Cl tot minimum 20 g/l en van C tot minimum 150 mg C/l te ondervangen.
- Bij de uitgevoerde experimenten werd vastgesteld dat de spreiding van de replicates kan oplopen tot 10 %. Op regelmatige basis spoelen van het systeem met HCl resulteert in een daling van deze spreiding.
- Het verbruik van de reagentia met dit online systeem ligt een factor 2 à 3 hoger in vergelijking met een traditionele Hg analyser.

HOOFDSTUK 3. EVALUATIE OFF-LINE DIGESTIE MET BROOMCHLORIDE REAGENS

3.1. INLEIDING

Zoals beschreven in WAC/III/B omvat de BrCl ontsluiting van afvalwater voor de bepaling van Hg een ontsluiting bij kamertemperatuur gedurende minimum 24 u volgens ISO 12846:2012 § 7.4² of een ontsluiting bij verhoogde temperatuur, volgens EPA 1631³. In ISO 12846 is een opmerking opgenomen dat deze standaard mag toegepast worden voor industrieel en huishoudelijk afvalwater na een bijkomende digestie onder passende condities en na geschikte methodevalidatie. In EPA 1631 wordt aangegeven dat monsters met een hoge organische matrix hogere gehalten aan BrCl reagens vereisen en bijgevolg langere oxidatietijden of verhoogde temperaturen (bv. 50°C) gedurende 6 uur nodig kunnen zijn. De oxidatie moet blijven duren tot een volledige oxidatie wordt bereikt. Een volledige oxidatie kan worden bepaald door visueel te observeren of een permanente gele kleur overblijft in het monster of door gebruik te maken van een zetmeeljodide indicatorpapier om resterend vrij oxidatiemiddel te testen. Het monster kan eventueel ook verdund worden om de hoeveelheid vereist BrCl te reduceren, mits het resulterend gehalte aan Hg voldoende is om betrouwbare metingen uit te voeren.

Omwille van de beperkte beschikbare informatie en validatiegegevens werden een aantal vergelijkende testen uitgevoerd waarbij de ontsluiting met BrCl reagens werd uitgevoerd op kamertemperatuur (min. 24 uur) en bij verhoogde temperatuur (95°C, 1 uur en 60°C, 2 uur). Doel is om een BrCl destructie te kunnen vastleggen die vergelijkbare resultaten geeft met de aqua regia destructiemethode die momenteel als de referentiemethode wordt beschouwd.

3.2. PROEFOPZET

De vergelijkende ontsluitingsmethoden werden uitgevoerd op 17 afvalwaters, aangeleverd door VMM, die eveneens werden gebruikt voor de evaluatie van de on-line Hg analyser (zie §2.7 Analyse van afvalwaters op pagina 8). Aan deze afvalwaters werd 1% HCl als conserveringsmiddel toegevoegd en werd methylkwik gedopeerd op een concentratieniveau van 1.5 µg MeHg/l enerzijds en 100 µg MeHg/l anderzijds

Aan 20 ml gedopeerd monster werd 2% 0.1N Br/BrO₃⁻ oplossing (1 ml) toegevoegd. Na 30 minuten stabilisatie werd de destructie gestart. Deze destructie kan zijn:

- Kamertemperatuur, 24 uur
- 95°C, 1 uur
- 60°C, 2 uur

Indien de destructie op verhoogde temperatuur werd uitgevoerd, werd na destructie de oplossing afgekoeld gedurende 1 uur. Alle oplossingen werden (zonder filtratie) aangelengd tot 50 ml. Ascorbinezuur werd toegevoegd om de overmaat BrCl te neutraliseren. Aansluitend werden de oplossingen gemeten met een atomaire fluorescentie analyser (AFS).

Na digestie werd vastgesteld dat de monsters zonder filtratie konden geanalyseerd worden. Bij evaluatie van de online Hg analyser werd vastgesteld dat de afvalwaters deeltjes bevatten die leidden tot verstopping van het systeem. Bovendien werd vastgesteld dat een aantal originele afvalwaters moeilijk tot niet filtreerbaar waren. Door toepassing van de off-line digestie met BrCl

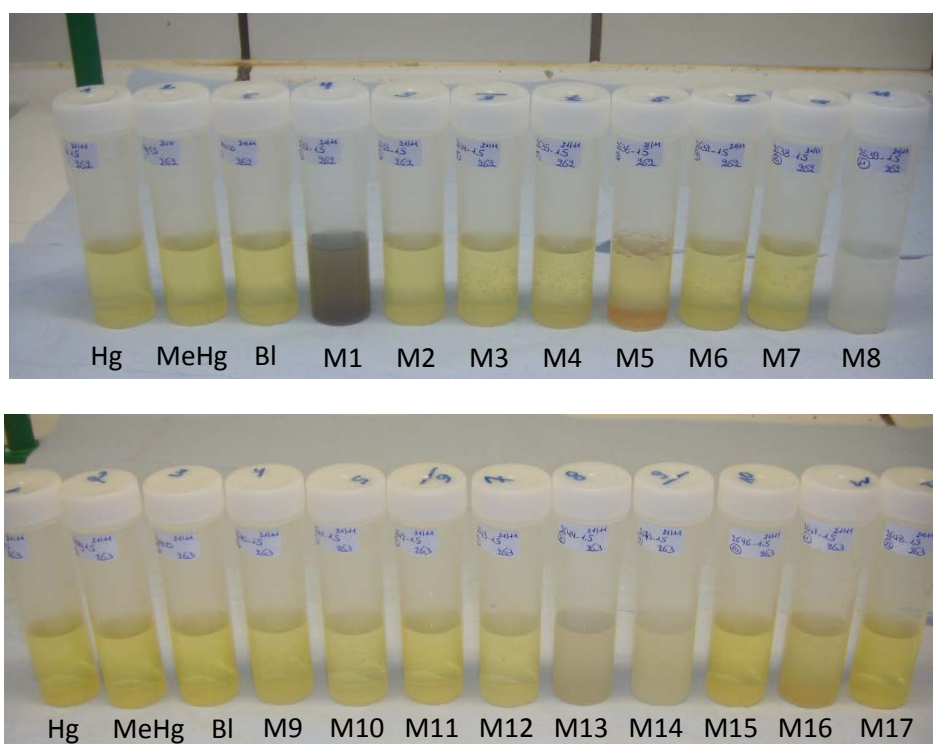
reagens is het mogelijk om dit te ondervangen. Alle Hg analyses konden uitgevoerd worden zonder filtratie na de digestie.

In bijlage A worden alle individuele resultaten weergegeven, in onderstaande tekst worden de resultaten besproken en zijn de resultaten grafisch verwerkt.

3.3. RESULTATEN

3.3.1. AFVALWATERS GECONSERVEERD MET 1% HCl EN DIGESTIE MET 2% 0.1N Br/BrO₃⁻ OPLOSSING BIJ KAMERTEMPERATUUR, 24 UUR

De digestiemethode bij kamertemperatuur gedurende 24 uur is conform ISO 12846². Aan een HCl (1%) geconserveerd monsters wordt 2% 0.1N Br/BrO₃⁻ reagens toegevoegd en het monster dient dan gedurende minimaal 24 uur op kamertemperatuur te blijven. In deze ISO norm is opgenomen dat indien de gele kleur (afkomstig van het vrije broom) niet behouden blijft in deze periode, er bijkomend Br/BrO₃⁻ reagens dient toegevoegd te worden en dan bijkomend 24 uur dient te laten staan. Bij de afvalwaters werd vastgesteld dat het niet altijd evident is om de gele kleur visueel waar te nemen.

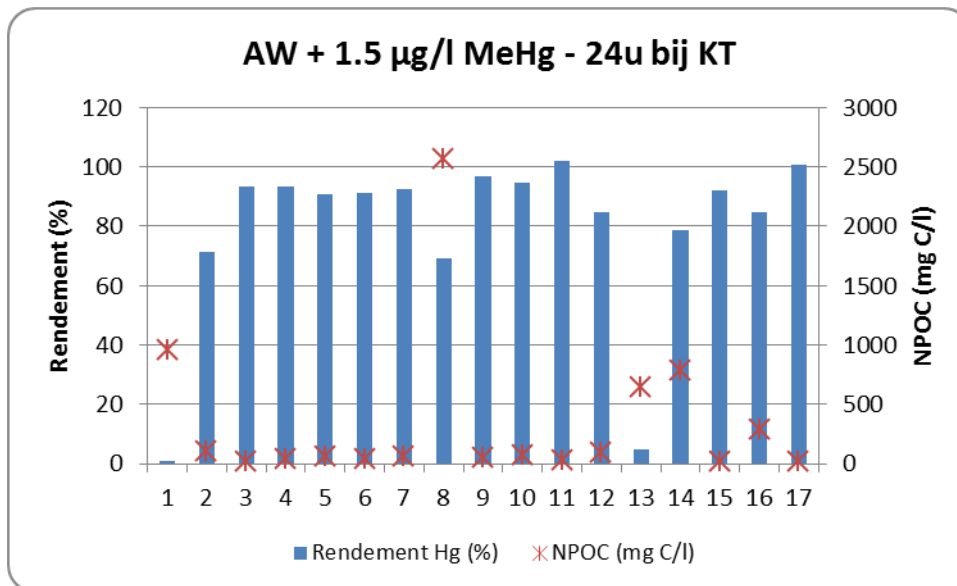


Figuur 7 Monsters (1.5 µg/l MeHg) geconserveerd met 1% HCl en 2% 0.1N Br/BrO₃⁻, na 24u bij kamertemperatuur

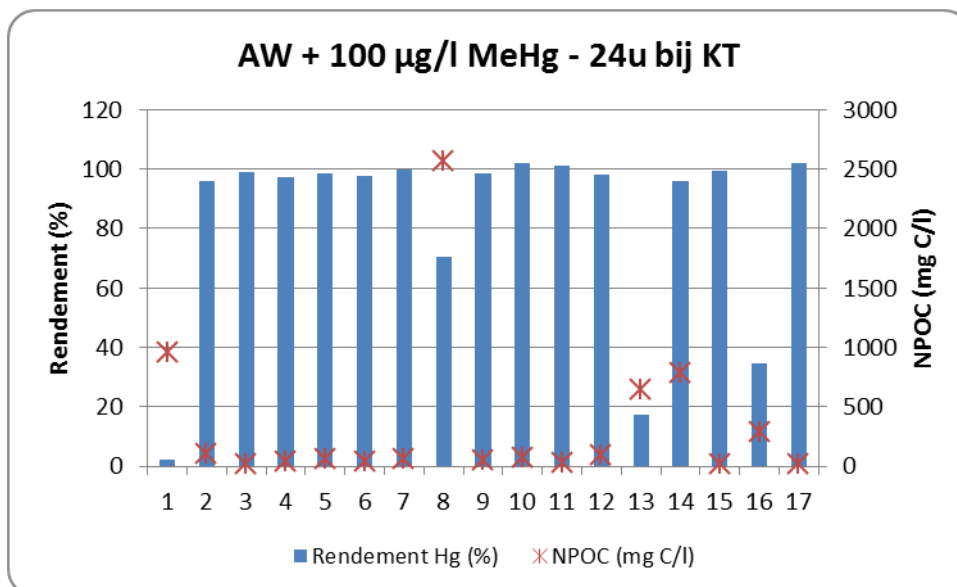
In Figuur 7 zijn de monsters, gedopeerd met 1.5 µg/l MeHg, weergegeven tesamen met een 1.5 µg/l Hg standaard, 1.5 µg/l MeHg standaard en een blanco, na conservering gedurende 24 uur bij kamertemperatuur met 2% BrCl. Alhoewel dat bij een aantal monsters een ontkleuring optrad, werd voor deze testen geen bijkomende hoeveelheid BrCl reagens toegevoegd.

De bekomen Hg rendementen voor de gedopeerde afvalwaters zijn voor de 1.5 µg MeHg/l spike weergegeven in Figuur 8 en voor de 100 µg MeHg/l spike in Figuur 9. In beide figuren wordt eveneens het gehalte aan NPOC weergegeven (rechter Y-as).

De bekomen resultaten geven aan dat indien visueel geen gele kleur waarneembaar is (bv. Monsters 1, 8, 13, 14) de bekomen Hg resultaten resulteren in een significante onderschatting van de theoretische waarde. Dit bevestigt dat, zoals aangegeven in ISO 12846 en EPA 1631, een permanente gele kleur dient aanwezig te zijn (overmaat oxidatiemiddel).



Figuur 8 Hg rendementen van 1.5 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater na destructie bij kamertemperatuur, 24 uur



Figuur 9 Hg rendementen van 100 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater na destructie bij kamertemperatuur, 24 uur

Uit deze resultaten valt af te leiden dat bij de monsters met 1.5 µg/l MeHg en een NPOC gehalte hoger dan 100 mg C/l, rendementen lager dan 90% worden bekomen. Bij MeHg concentraties van

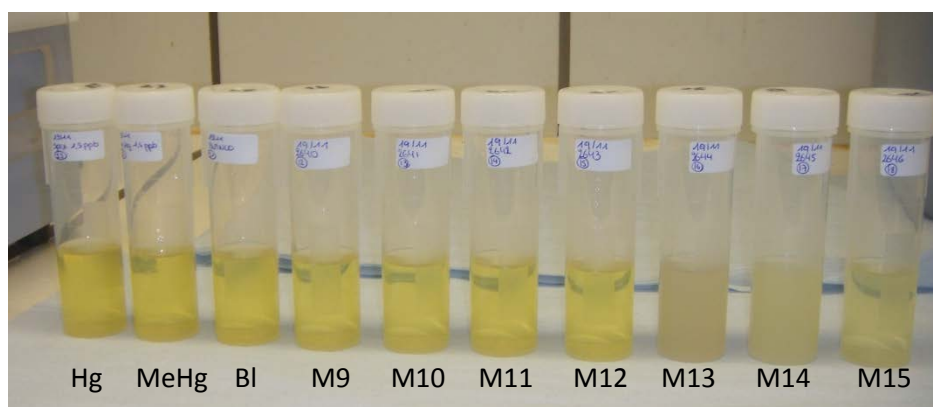
100 µg/l liggen de rendementen tussen 95 en 102%, met uitzondering van de monsters die een NPOC gehalte van meer dan 250 mg C/l hebben (Monsters 1, 8, 13 en 16). Er dient opgemerkt te worden dat bij monster 14 met een MeHg concentratie van 100 µg/l en een NPOC gehalte van 780 mg C/l wel een rendement van 99% wordt bekomen. Hieruit kan men afleiden dat mogelijks andere factoren dan NPOC een invloed hebben op de Hg bepaling.

Bij toepassing van de digestie met 2% BrCl oplossing bij kamertemperatuur gedurende 24 uur worden voor een aantal monsters rendementen lager dan 90% bekomen. Op een laag concentratieniveau van 1.5 µg/l (7/17 monsters) is dit meer uitgesproken dan op een hoog concentratieniveau van 100 µg/l (4/17 monsters). Bij afvalwaters is het niet evident om visueel waar te nemen of het monster voldoende geel gekleurd is (maat voor aanwezigheid van vrij broom). Niettegenstaande is het essentieel dat deze kleur behouden blijft om maximale Hg rendementen te bekomen.

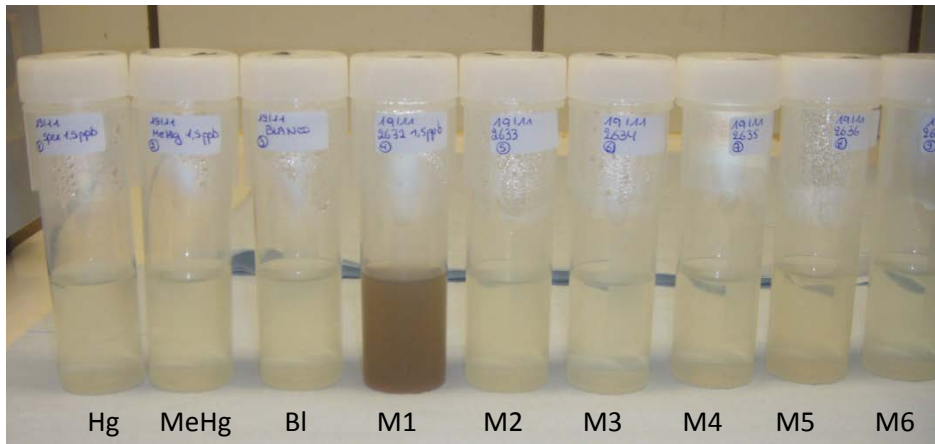
3.3.2. AFVALWATERS GECONSERVEERD MET 1% HCl EN DIGESTIE MET 2% 0.1N Br/BrO₃⁻ OPLOSSING BIJ 95°C GEDURENDE 1 UUR

Aan een HCl (1%) geconserveerd monsters wordt 2% 0.1N Br/BrO₃⁻ reagens toegevoegd en het monster wordt gedurende 1 uur bij 95°C gedestruerd.

In Figuur 10 zijn een aantal monsters (gedopeerd met 1.5 µg/l MeHg) weergegeven tesamen met een 1.5 µg/l Hg standaard, 1.5 µg/l MeHg standaard en een blanco, na conservering met 2% BrCl en vóór digestie. In Figuur 11 zijn een aantal monsters (gedopeerd met 1.5 µg/l MeHg) weergegeven na digestie bij 95°C gedurende 1 uur. Na digestie zijn zowel de standaarden/blanco als de monsters volledig ontkleurd.

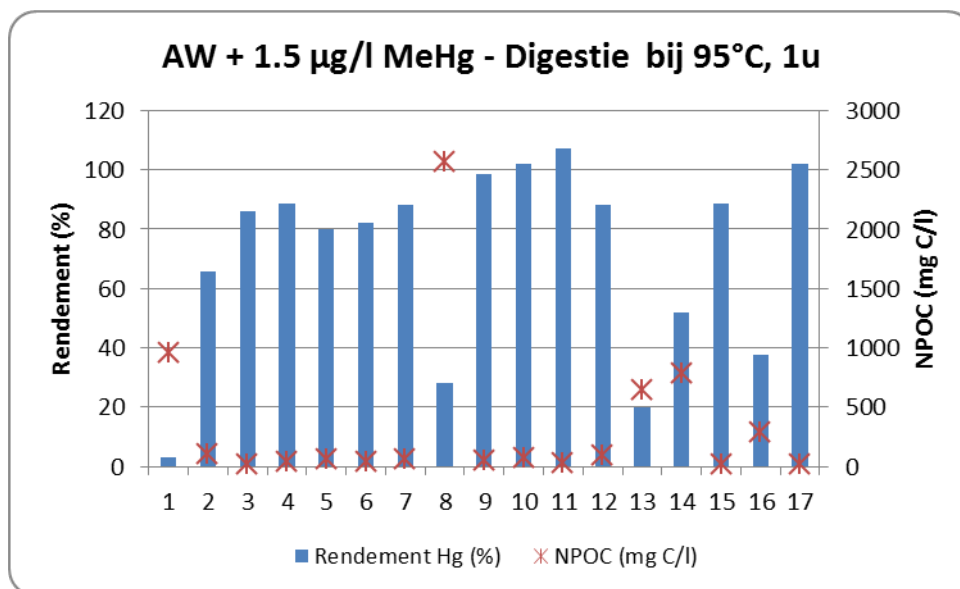


Figuur 10 Monsters (1.5 µg/l MeHg) geconserveerd met 1% HCl en 2% 0.1N Br/BrO₃⁻, vóór digestie

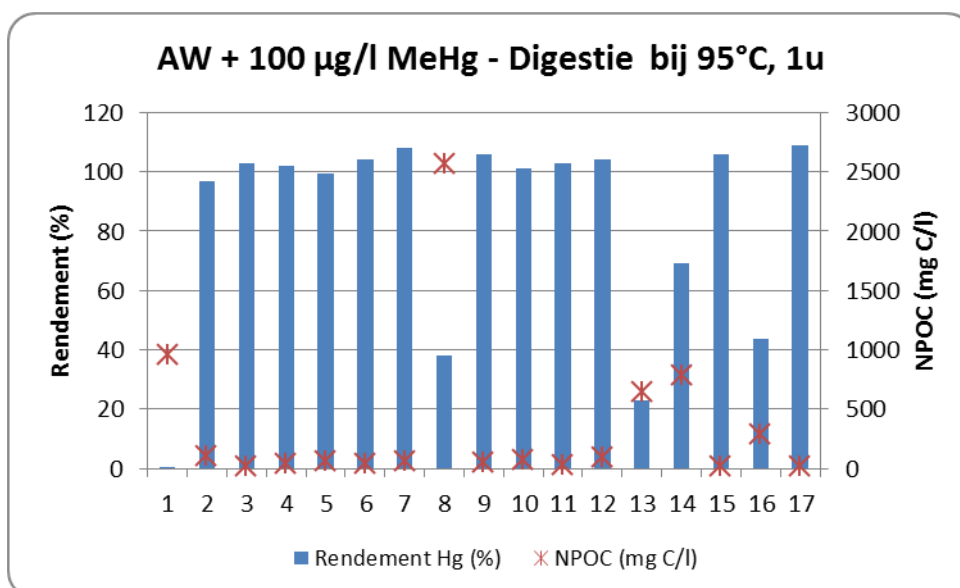


Figuur 11 Monsters (1.5 µg/l MeHg) geconserveerd met 1% HCl en 2% 0.1N Br/BrO₃⁻, na digestie bij 95°C, 1 uur

De bekomen Hg rendementen voor de gedopeerde afvalwaters zijn voor de 1.5 µg MeHg/l spike weergegeven in Figuur 12 en voor de 100 µg MeHg/l spike in Figuur 13. In beide figuren wordt eveneens het gehalte aan NPOC weergegeven (rechter Y-as).



Figuur 12 Hg rendementen van 1.5 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater na destructie bij 95°C, 1 uur



Figuur 13 Hg rendementen van 100 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater na destructie bij 95°C, 1 uur

Uit deze resultaten valt af te leiden dat bij de meeste monsters met 1.5 µg/l MeHg de bekomen Hg rendementen lager liggen dan 90%. Bij de monsters met een NPOC gehalte > 100 mg C/l worden zelfs rendementen lager dan 50% bekomen. Bij een hogere MeHg concentratie (100 µg/l) wordt enkel bij de monsters met een NPOC gehalte hoger dan 100 mg C/l lage Hg rendementen bekomen. Bij de andere monsters varieert het Hg rendement rond 100%.

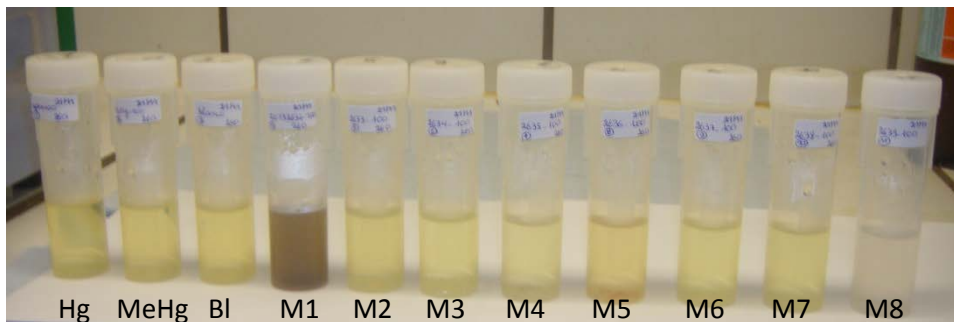
Bij toepassing van de digestie met 2% BrCl oplossing bij 95°C gedurende 1 uur worden voor de meeste monsters (13/17 monsters) gedopeerd met 1.5 µg/l MeHg rendementen lager dan 90% bekomen. Bij een hogere MeHg concentratie (100 µg/l) wordt enkel bij de monsters (5/17 monsters) met een NPOC gehalte hoger dan 100 mg C/l lage Hg rendementen bekomen. Na digestie bij 95°C zijn zowel de standaarden/blanco als de monsters volledig ontkleurd.

3.3.3. AFVALWATERS GECONSERVEERD MET 1% HCl EN DIGESTIE MET 2% 0.1N Br/BrO₃⁻ OPLOSSING BIJ 60°C, 2 UUR

Aan een HCl (1%) geconserveerd monsters wordt 2% 0.1N Br/BrO₃⁻ reagens toegevoegd en het monster wordt gedurende 2 uur bij 60°C gedgestrueerd.

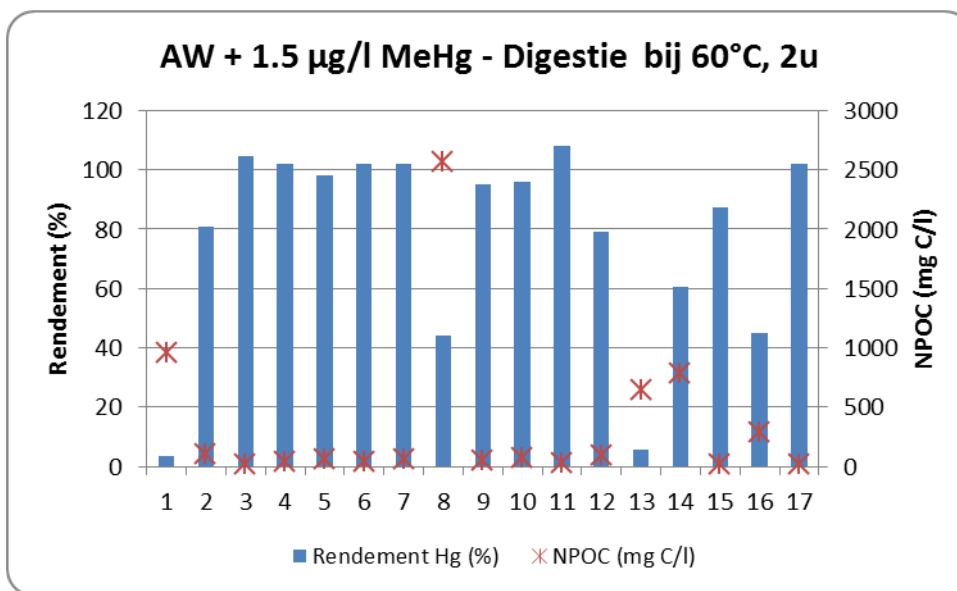
De bekomen Hg rendementen voor de gedopeerde afvalwaters zijn voor de 1.5 µg MeHg/l spike weergegeven in Figuur 15 en voor de 100 µg MeHg/l spike in Figuur 16. In beide figuren wordt eveneens het gehalte aan NPOC weergegeven (rechter Y-as).

In Figuur 11 zijn de monsters gedopeerd met 100 µg/l MeHg en geconserveerd met 1% HCl en 2% 0.1N Br/BrO₃⁻, na digestie bij 60°C gedurende 2 uur weergegeven. Bij monster 1 is de gele kleur moeilijk waarneembaar en monster 8 is volledig ontkleurd. De Hg rendementen van deze 2 monsters zijn ook ondermaats, wat bevestigt dat behoud van de gele kleur noodzakelijk is om maximale Hg rendementen te bekomen.

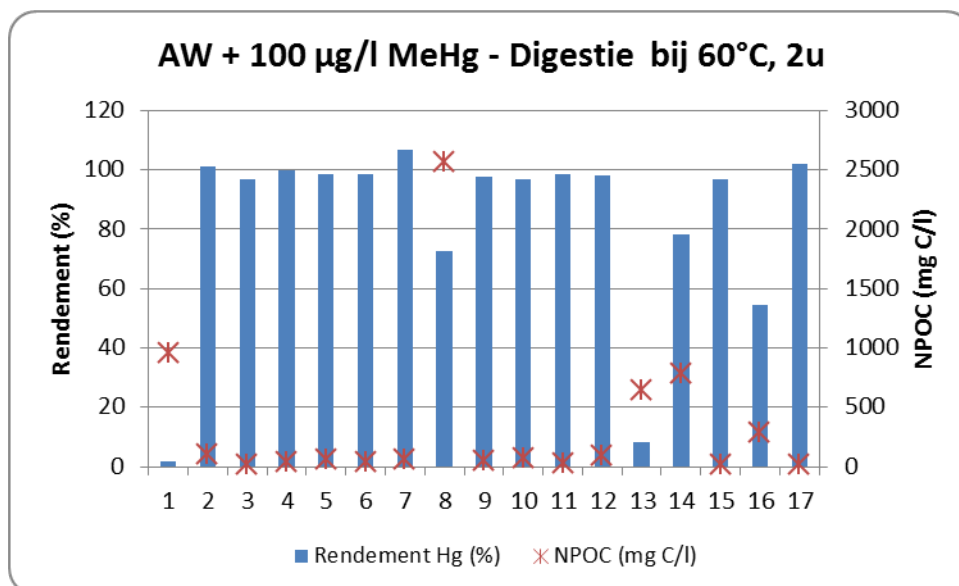


Figuur 14 Monsters (100 µg/l MeHg) geconserveerd met 1% HCl en 2% 0.1N Br/BrO₃⁻, na digestie bij 60°C, 2 uur

Bij een ontsluiting op 60°C gedurende 2 uur worden quasi vergelijkbare resultaten bekomen dan bij een ontsluiting op kamertemperatuur gedurende 24 uur. Bij de monsters met 1.5 µg/l MeHg en een NPOC gehalte hoger dan 100 mg C/l, worden rendementen lager dan 90% worden bekomen. Bij MeHg concentraties van 100 µg/l liggen de rendementen tussen 97 en 107%, met uitzondering van de monsters die een NPOC gehalte van meer dan 250 mg C/l hebben (Monsters 1, 8, 13, 14 en 16).



Figuur 15 Hg rendementen van 1.5 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater na destructie bij 60°C, 2 uur



Figuur 16 Hg rendementen van 100 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater na destructie bij 60°C, 2 uur

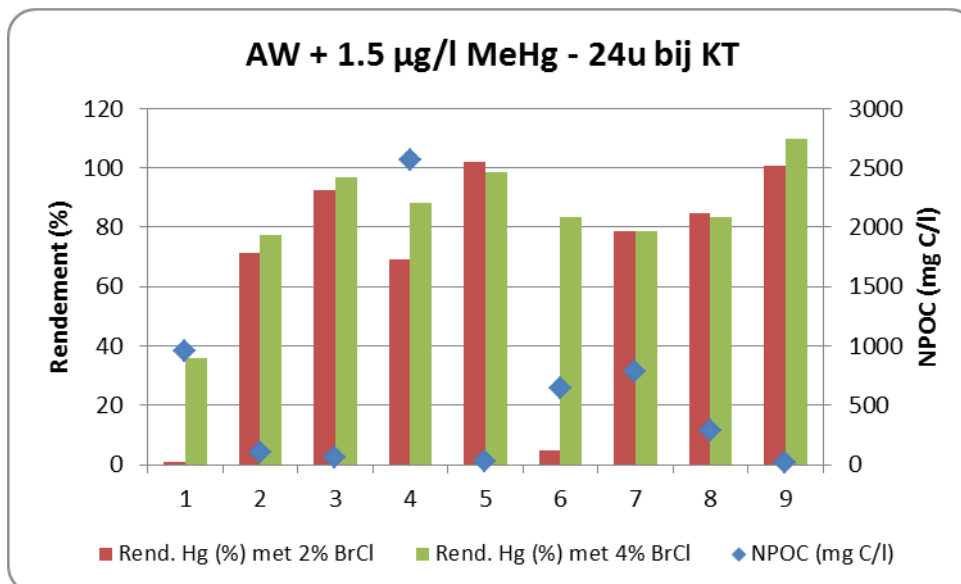
Bij toepassing van de digestie met 2% BrCl oplossing bij 60°C gedurende 2 uur worden voor een aantal monsters rendementen lager dan 90% bekomen. Op een laag concentratieniveau van 1.5 µg/l (8/17 monsters) is dit meer uitgesproken dan op een hoog concentratieniveau van 100 µg/l (5/17 monsters). De bekomen resultaten zijn vergelijkbaar met de resultaten bekomen na digestie op kamertemperatuur gedurende 24 uur. Zoals beschreven in de ISO norm en de EPA norm, dient de gele kleur (maat voor oxidatiemiddel) behouden te blijven na digestie om maximale rendementen voor Hg te bekomen.

3.3.4. INVLOED CONCENTRATIE BRCL REAGENS BIJ DIGESTIE OP KAMERTEMPERATUUR, 24 UUR

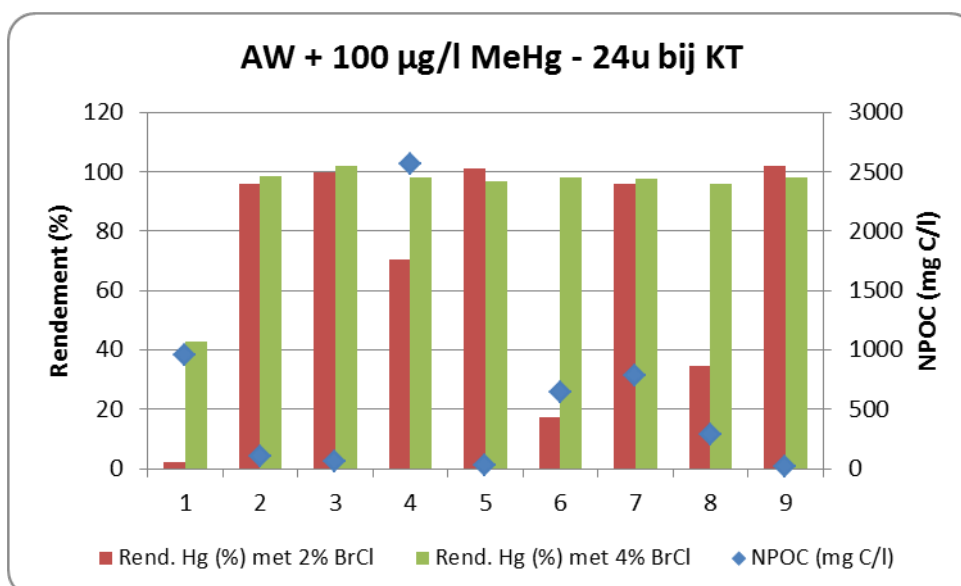
Vermits voor een aantal monsters verlaagde Hg rendementen werden bekomen, werd de digestie bij kamertemperatuur gedurende 24 uur nogmaals uitgevoerd, maar met een dubbele hoeveelheid BrCl reagens (4% 0.1N Br/BrO₃⁻ oplossing ipv. 2% 0.1N Br/BrO₃⁻ oplossing). Deze methode werd toegepast op 9 monsters waaronder de 5 monsters met een NPOC gehalte hoger dan 100 mg C/l. Aan deze afvalwaters werd 1% HCl als conserveringsmiddel toegevoegd en werd methylkwik gedopeerd op een concentratieniveau van 1.5 µg MeHg/l en 100 µg MeHg/l, resp. De hoeveelheid ascorbinezuur voor neutralisatie van de overmaat BrCl werd eveneens in concentratie verdubbeld.

De bekomen Hg rendementen van de gedopeerde afvalwaters na destructie met 2% en 4% BrCl bij kamertemperatuur gedurende 24 uur zijn weergegeven in Figuur 17 voor de spike van 1.5 µg/l MeHg, en in Figuur 18 voor de spike van 100 µg/l MeHg. Bij lage Hg concentraties (1.5 µg MeHg/l) geeft deze digestie voor verschillende monsters met hoog NPOC gehalte een duidelijke verbetering van het Hg rendement. Met uitzondering van monster 1 worden Hg rendementen van meer dan 77% bekomen voor alle monsters. Bij hoge Hg concentraties (100 µg MeHg/l) liggen, met uitzondering van monster 1, de rendementen tussen 96 en 102%.

Bij monster 1 stijgt het rendement van ± 2% naar ± 40% door het gehalte aan BrCl reagens te verdubbelen.



Figuur 17 Hg rendementen van 1.5 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater na destructie met 2% en 4% BrCl bij kamertemperatuur, 24 uur



Figuur 18 Hg rendementen van 100 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater na destructie met 2% en 4% BrCl bij kamertemperatuur, 24 uur

Door de concentratie aan BrCl oplossing een factor 2 te verhogen tot 4%, wordt bij de digestie van de HCl geconserveerde afvalwaters op kamertemperatuur gedurende 24 uur een significante verbetering van het Hg rendement waargenomen bij de monsters met een hoog NPOC gehalte (> 100 mg C/l). Met uitzondering van monster 1, worden op laag concentratieniveau (1.5 µg MeHg/l) rendementen van meer dan 77% bekomen en op hoog concentratieniveau (100 µg MeHg/l) rendementen van meer dan 95% bekomen.

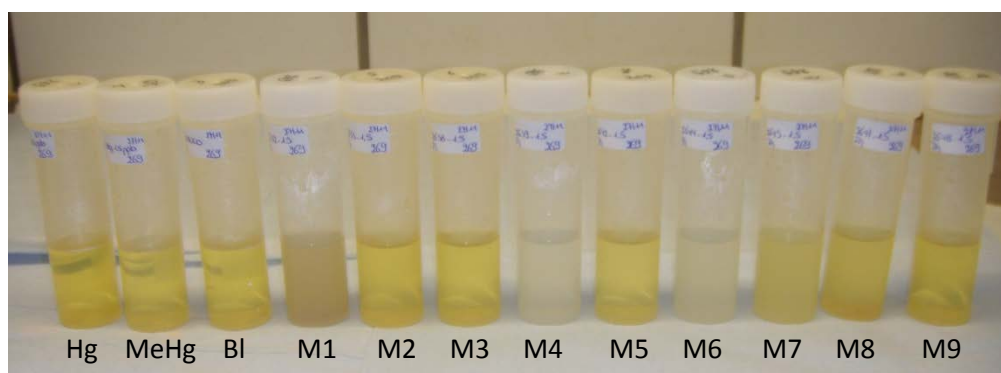
3.3.5. INVLOED CONCENTRATIE BRCL REAGENS BIJ DIGESTIE OP 60°C, 2 UUR

Naar analogie met de digestie op kamertemperatuur werd bij de digestie op 60°C ook het gehalte aan BrCl reagens met een factor 2 verhoogd (van 2% 0.1N Br/BrO₃⁻ oplossing naar 4% 0.1N Br/BrO₃⁻ oplossing). Deze methode werd eveneens toegepast op 9 monsters waaronder de 5 monsters met een NPOC gehalte hoger dan 100 mg C/l. Aan deze afvalwaters werd 1% HCl als conserveringsmiddel toegevoegd en werd methykwik gedopeerd op een concentratieniveau van 1.5 µg MeHg/l en 100 µg MeHg/l, resp.

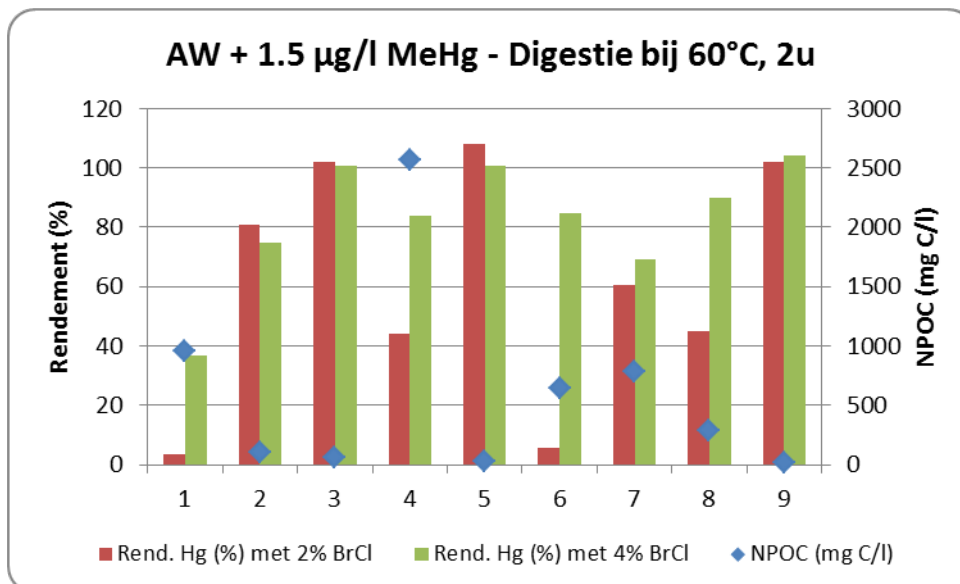
De bekomen Hg rendementen van de gedopeerde afvalwaters na destructie met 2% en 4% BrCl bij 60°C, 2 uur zijn weergegeven in Figuur 20 voor de spike van 1.5 µg/l MeHg, en in Figuur 21 voor de spike van 100 µg/l MeHg. Vergelijkbare conclusies kunnen geformuleerd worden als bij de digestie op kamertemperatuur. Met uitzondering van monster 1 worden Hg rendementen van meer dan 70% bekomen voor de monsters met een laag Hg gehalte (1.5 µg MeHg/l). Bij hoge MeHg concentraties (100 µg/l) liggen, met uitzondering van monster 1, de rendementen tussen 93 en 102%.

Bij monster 1 stijgt het rendement van ± 2% naar ± 40% door het gehalte aan Br/BrO₃⁻ oplossing te verdubbelen.

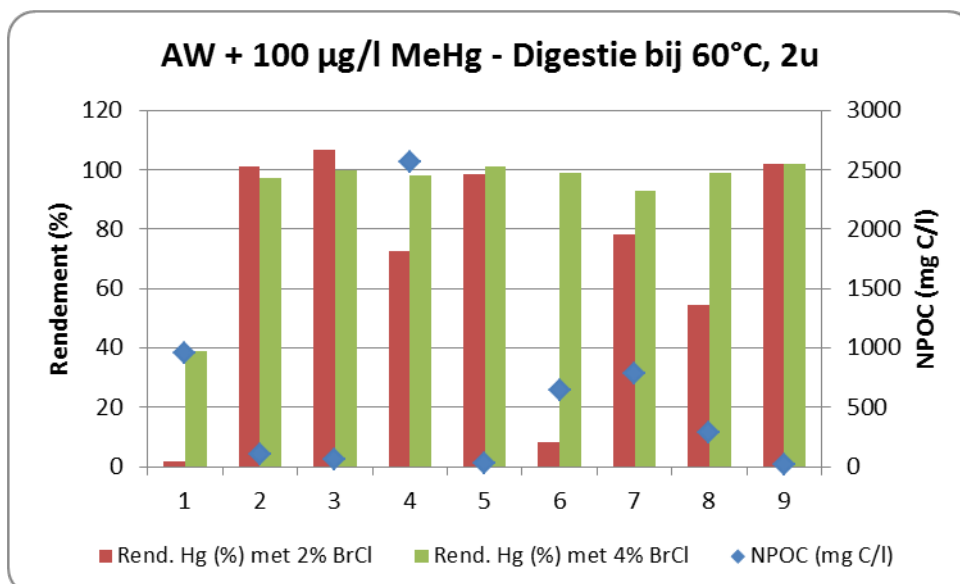
Door toevoeging van 4% BrCl reagens werd een meer intense gele kleur bekomen die eveneens waarneembaar is na digestie (Figuur 19). Een aantal monsters blijven ontkleurd (bv. M4 en M6).



Figuur 19 Monsters (1.5 µg/l MeHg) geconserveerd met 1% HCl en 4% 0.1N Br/BrO₃⁻, na digestie bij 60°C, 2 uur



Figuur 20 Hg rendementen van 1.5 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater na destructie met 2% en 4% BrCl bij 60°C, 2 uur



Figuur 21 Hg rendementen van 100 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater na destructie met 2% en 4% BrCl bij 60°C, 2 uur

Door de concentratie aan Br/BrO₃⁻ oplossing een factor 2 te verhogen tot 4% 0.1N Br/BrO₃⁻ oplossing, wordt bij de digestie van de HCl geconserveerde afvalwaters op 60°C gedurende 2 uur een significante verbetering van het Hg rendement waargenomen bij de monsters met een hoog NPOC gehalte (> 100 mg C/l). Met uitzondering van monster 1, worden op laag concentratieniveau (1.5 µg MeHg/l) rendementen van meer dan 70% bekomen en op hoog concentratieniveau (100 µg MeHg/l) rendementen van meer dan 93% bekomen. Door toevoeging van 4% BrCl reagens werd een meer intense gele kleur bekomen die eveneens waarneembaar is na digestie, met uitzondering van 2 monsters.

3.3.6. INVLOED VAN HET C-GEHALTE OP DE BEPALING VAN MEHG

Om na te gaan welke invloed het C-gehalte heeft op de bepaling van methykwik, werd aan een standaard van 1.5 µg/l MeHg (in 1% HCl) diverse gehalte aan C toegevoegd gaande van 0 to 1000 mg C/l. De C stockoplossing werden aangemaakt van kaliumwaterstofftalaat.

Na toevoeging van de C interferent werden de verschillende monsters gedestruëerd bij 60°C, 2 uur na toevoegen van enerzijds 2% Br/BrO₃⁻ oplossing en anderzijds 4% Br/BrO₃⁻ oplossing.

De bekomen rendementen voor Hg zijn weergegeven in Tabel 7. Uit deze resultaten valt af te leiden dat maximale rendementen voor Hg worden bekomen onafhankelijk van de aanwezige C concentratie.

Tabel 7 Invloed van het C-gehalte op de bepaling van 1.5 µg/l MeHg standaard (digestie met 2 en 4% BrCl reagens bij 60°C, 2 uur)

Gehalte C in mg C/l	Rendement in % bij 2% BrCl reagens	Rendement in % bij 4% BrCl reagens
0	95	94
50	94	96
100	95	97
150	96	97
250	94	97
500	95	101
1000	96	101

3.4. SAMENVATTING ONTSLUITINGSMETHODEN VOOR DE BEPALING VAN Hg

Reële afvalwaters met de nodige conserveringsmiddelen werden gedopeerd met methykwik op een concentratieniveau van 1.5 µg MeHg/l enerzijds en 100 µg MeHg/l anderzijds. Van 9 gedopeerde afvalwaters werden verschillende destructiemethoden geëvalueerd. In Tabel 8 is een overzicht gegeven van de toegepaste conserverings- en ontsluitingsmethoden.

Tabel 8 Beschrijving toegepaste conserverings- en ontsluitingsmethoden

	Conservering	Stabilisatie en digestie	Conditie
Methode 1 (ISO 12846)	1% HCl	2% 0.1N Br/BrO ₃ ⁻ oplossing	24u bij kamertemperatuur
Methode 2	1% HCl	2% 0.1N Br/BrO ₃ ⁻ oplossing	2 u bij 60°C
Methode 3	1% HCl	4% 0.1N Br/BrO ₃ ⁻ oplossing	24u bij kamertemperatuur
Methode 4	1% HCl	4% 0.1N Br/BrO ₃ ⁻ oplossing	2 u bij 60°C
Methode 5	2% HNO ₃ , 0.0025% K ₂ Cr ₂ O ₇	0.01% K ₂ Cr ₂ O ₇ Aqua regia ontsluiting	Microgolfvondigestie

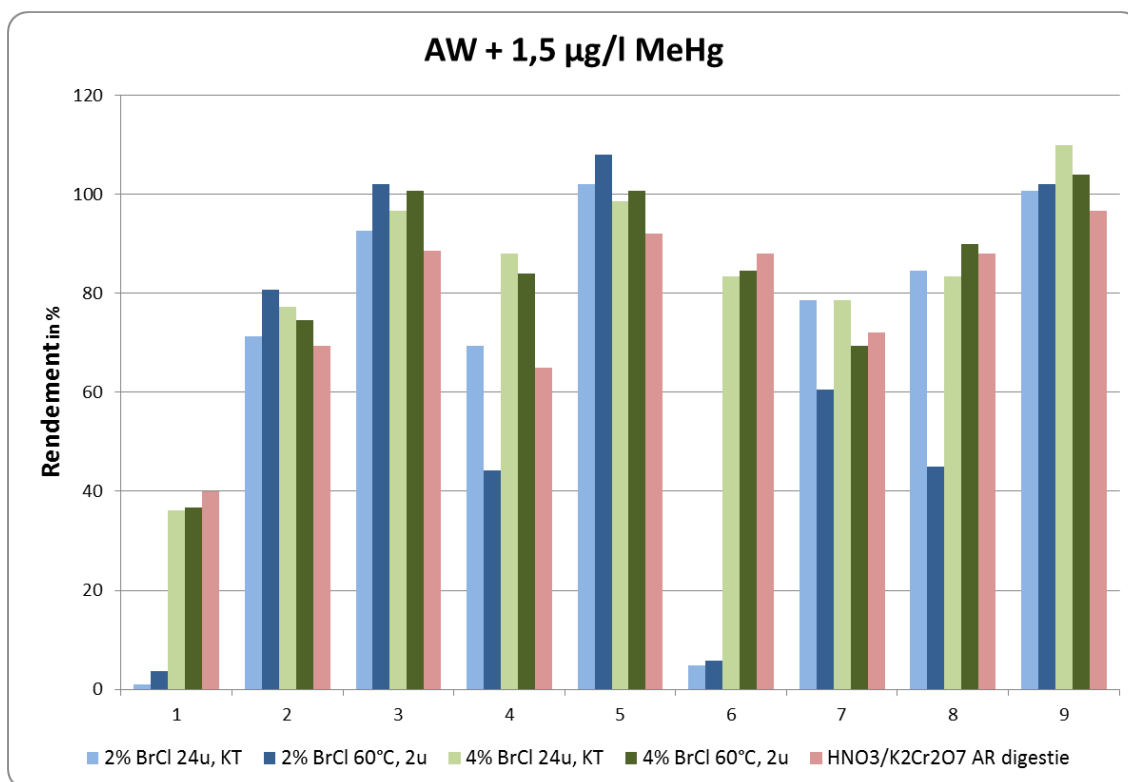
BrCl ontsluiting

Aan 20 ml gedopeerd monster werd x % 0.1N Br/BrO₃⁻ oplossing toegevoegd. Na 30 minuten stabilisatie werd de destructie (ofwel 24 uur bij kamertemperatuur, ofwel 2 uur bij 60°C) gestart. Indien de destructie op verhoogde temperatuur werd uitgevoerd, werd na destructie de oplossing afgekoeld gedurende 1 uur. Alle oplossingen werden (zonder filtratie) aangelengd tot 50 ml. Ascorbinezuur werd toegevoegd om de overmaat BrCl te neutraliseren. Aansluitend werden de oplossingen gemeten met een atomaire fluorescentie analyser (AFS).

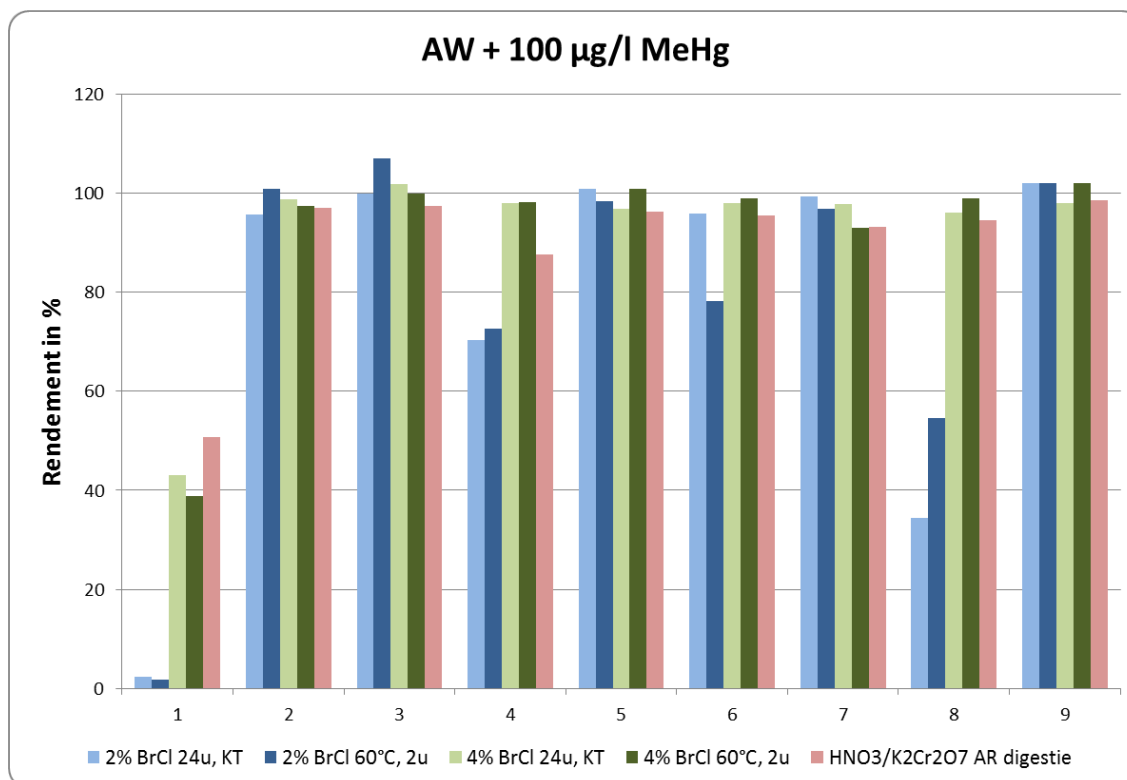
Aqua regia ontsluiting met HNO₃/K₂Cr₂O₇ conservering

Aan 20 ml monster werd 200 µl 5% K₂Cr₂O₇, 3 ml HCl en 1 ml HNO₃ toegevoegd. De digestie werd met de microgolfoven uitgevoerd. Na ontsluiting wordt het monster aangelengd tot 50 ml.

In Figuur 22 en Figuur 23 zijn de bekomen Hg rendementen weergegeven voor de afvalwaters gedopeerd met 1.5 µg/l en 100 µg/l MeHg, respectievelijk. De bekomen resultaten zijn monsterafhankelijk. Zoals reeds beschreven kan een digestie met 2% BrCl reagens (blauwe balken in de figuren) resulteren in een significante onderschatting van de gedopeerde Hg waarde. Bij gebruik van 4% BrCl reagens (groene balken in de figuren) stijgt voor sommige monsters het rendement significant, doch voor sommige monsters blijft er een onderschatting van de gedopeerde waarde optreden. Deze onderschatting wordt ook vastgesteld indien de klassieke conserverings- en ontsluitingsmethode i.e. HNO₃/K₂Cr₂O₇ conservering met aqua regia digestie (roze balken in de figuren) wordt toegepast. Bij het uitvoeren van analyses met HNO₃/K₂Cr₂O₇ conservering en aqua regia digestie worden voor de verschillende gedopeerde afvalwaters immers vergelijkbare rendementen bekomen als met de digestie met 4% BrCl.



Figuur 22 Hg rendementen ifv de conserverings- en ontsluitingsmethode van 1.5 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater



Figuur 23 Hg rendementen ifv de conserverings- en ontsluitingsmethode van 100 µg/l MeHg gedopeerd afvalwater

Om vergelijkbare resultaten te bekomen tussen een digestie met BrCl reagens en een HNO₃/K₂Cr₂O₇ conservering gecombineerd met aqua regia digestie is het noodzakelijk om de BrCl digestie uit te voeren met 4% BrCl reagens. Deze digestie kan zowel bij 60°C gedurende 2 uur als bij kamertemperatuur gedurende 24 uur worden uitgevoerd. Door toevoeging van 4% BrCl reagens wordt bovendien een meer intense gele kleur bekomen die eveneens waarneembaar is na digestie en is een maat voor de aanwezigheid van een overmaat aan BrCl.

3.5. BESLUIT

Op basis van de bekomen resultaten kan gesteld worden dat de destructie met BrCl gebruikmakend van 2% BrCl reagens (cfr ISO 12846) resulteert in vergelijkbare resultaten indien deze gedurende 24 uur bij kamertemperatuur wordt uitgevoerd of gedurende 2 uur bij 60°C. Digestie bij 95°C gedurende 1 uur leidde tot lage Hg rendementen en bijgevolg strekt deze methodiek niet tot aanbeveling.

Conform ISO 12846 dient gecontroleerd te worden of een overmaat BrCl reagens werd toegevoegd door te verifiëren of de gele kleur (als maat voor vrije broom) behouden blijft. Echter in praktijk wordt vastgesteld dat bij afvalwaters het niet altijd evident is om deze gele kleur visueel waar te nemen. Zoals beschreven in EPA 1631 is het eventueel mogelijk om te controleren of een volledige oxidatie heeft plaatsgevonden door gebruik te maken van een zetmeeljodide indicatorpapier om resterend vrij oxidatiemiddel te testen. Als alternatief kan de volledigheid van het oxidatieproces gecontroleerd worden door het monster te spiken.

Bij de uitgevoerde testen werd vastgesteld dat het toevoegen van 2% BrCl reagens kan leiden dat onvolledige terugvinding van de Hg verbinding. Het toevoegen van 4% BrCl resulteert in een meer intense gele kleurvorming en hogere rendementen. Deze gele kleur is een maat voor de aanwezigheid van vrij broom. De bekomen rendementen zijn ook in overeenstemming met de resultaten bekomen na conservering met $\text{HNO}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gecombineerd met aqua regia digestie. Digestie met 4% BrCl reagens bij kamertemperatuur gedurende 24 uur of digestie bij 60°C gedurende 2 uur resulteert in vergelijkbare resultaten.

HOOFDSTUK 4. BESLUIT

In het eerste deel van deze studie werd de online Hg analyser geëvalueerd voor de bepaling van Hg in afvalwater. Meervoudige analyses van standaardoplossingen en (gedopeerde) afvalwaters werden uitgevoerd waarbij de terugvinding van verschillende Hg species, de invloed van organische matrix en de aanwezigheid van deeltjes werden onderzocht.

Op basis van de uitgevoerde experimenten kan volgende besluit worden geformuleerd:

- Het online Hg systeem biedt de mogelijkheid om kwaliteitsvol en reproduceerbaar Hg metingen uit te voeren. Het oxidatieproces met het BrCl reagens is voldoende robuust om methylkwik verbindingen in afvalwaters (na filtratie) kwantitatief om te zetten.
- Het online Hg systeem is niet geschikt om afvalwater met deeltjes te analyseren. Verfijnen van de deeltjes met een mechanische mixer kan dit probleem niet ondervangen.
- Het online Hg systeem is voldoende robuust om interferentie van Cl tot minimum 20 g/l en van C tot minimum 150 mg C/l te ondervangen.
- Bij de uitgevoerde experimenten werd vastgesteld dat de spreiding van de replicates kan oplopen tot 10 %. Op regelmatige basis spoelen van het systeem met HCl resulteert in een daling van deze spreiding.
- Het verbruik van de reagentia met dit online systeem ligt een factor 2 à 3 hoger in vergelijking met een traditionele Hg analyser.

In een tweede deel van deze studie werd de off-line digestie met het BrCl reagens voor de ontsluiting van afvalwater onderzocht. In WAC/III/B is beschreven dat bij de bepaling van kwik voor afvalwater een ontsluiting dient te worden uitgevoerd. De aqua regia ontsluiting (WAC/III/B/002) [en de salpeterzuurontsluiting (WAC/III/B/001) indien geconserveerd met BrCl] kan tot op heden als de referentiemethode worden beschouwd. Momenteel is reeds in WAC voorzien dat ontsluiting met BrCl oplossing bij kamertemperatuur gedurende min. 24 u volgens ISO12846:2012 § 7.4 (kT) en/of ontsluiting met BrCl-reagens bij verhoogde temperatuur, BrCl (hT) volgens EPA 1631, mogelijk is. Echter weinig (validatie)gegevens zijn bekend omtrent de robuustheid van deze methode. Omwille van de beperkte beschikbare informatie werden een aantal vergelijkende testen uitgevoerd waarbij de ontsluiting met BrCl reagens werd uitgevoerd op kamertemperatuur (min. 24 uur) en bij verhoogde temperatuur (95°C, 1 uur en 60°C, 2 uur). Doel is om een BrCl destructie te kunnen vastleggen die vergelijkbare resultaten geeft met de aqua regia destructiemethode.

Op basis van de bekomen resultaten kunnen volgende bevindingen geformuleerd worden:

- De destructie met BrCl gebruikmakend van 2% BrCl reagens resulteert in vergelijkbare resultaten indien deze gedurende 24 uur bij kamertemperatuur (cfr ISO 12846) wordt uitgevoerd of gedurende 2 uur bij 60°C. Digestie bij 95°C gedurende 1 uur leidde tot lage Hg rendementen en bijgevolg strekt deze methodiek niet tot aanbeveling.
- Bij de uitgevoerde testen werd vastgesteld dat het toevoegen van 2% BrCl reagens kan leiden tot onvolledige terugvinding van de (methyl)Hg verbinding. Het toevoegen van 4% BrCl resulteert in een meer intense gele kleurvorming en hogere rendementen. Deze gele kleur is een maat voor de aanwezigheid van vrij broom. De bekomen rendementen zijn ook in overeenstemming met de resultaten bekomen na conservering met $\text{HNO}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en aqua regia digestie. Digestie met 4% BrCl reagens bij kamertemperatuur gedurende 24 uur of digestie bij 60°C gedurende 2 uur resulteert in vergelijkbare resultaten.

- Conform ISO 12846 dient gecontroleerd te worden of een overmaat BrCl reagens werd toegevoegd door te verifiëren of de gele kleur (als maat voor vrije broom) behouden blijft. Echter in praktijk wordt vastgesteld dat bij afvalwaters het niet altijd evident is om deze gele kleur visueel waar te nemen. Toch werd vastgesteld dat de aanwezigheid van een intense gele kleur minimaal nodig is om maximale Hg rendementen te bekomen. Bijkomende kwaliteitscontroles zijn nodig in het laboratorium om maximale Hg rendementen op afvalwater te onderbouwen.

BIJLAGE A HG RESULTATEN VAN DE OFF-LINE DIGESTIEMETHODEN

Tabel 9 Hg resultaten na off-line digestie van 1.5 µg/l MeHg gedopeerde afvalwaters

	pH	Cl (mg/l)	NPOC (mg/l)	Digestie KT°, 24 uur		Digestie 95°C, 1 u		Digestie 60°C, 2u	
				Hg gehalte (µg/l)	Rend. (%)	Hg gehalte (µg/l)	Rend. (%)	Hg gehalte (µg/l)	Rend. (%)
2632	7	500	959	0,02	1,0	0,05	3,2	0,06	3,7
2633	7	<500	102	1,07	71	0,99	66	1,21	81
2634	7-8	2000	19	1,40	93	1,29	86	1,57	105
2635	7-8	1500	37	1,40	93	1,33	89	1,53	102
2636	7	500	63	1,36	91	1,20	80	1,47	98
2637	7	<500	34	1,37	91	1,23	82	1,53	102
2638	7	1000	56	1,39	93	1,32	88	1,53	102
2639	11	>3000	2570	1,04	69	0,42	28	0,66	44
2640	8	2000	46	1,45	97	1,48	99	1,43	95
2641	7	>3000	67	1,42	95	1,53	102	1,44	96
2642	6	500	25	1,53	102	1,61	107	1,62	108
2643	7-8	>3000	94	1,27	85	1,32	88	1,19	79
2644	6	500	645	0,07	4,7	0,30	20	0,09	5,8
2645	7	500	780	1,18	79	0,78	52	0,91	61
2646	8	<500	12	1,38	92	1,33	89	1,31	87
2647	11	>3000	283	1,27	85	0,56	38	0,67	45
2648	6-7	500	12	1,51	101	1,53	102	1,53	102

Tabel 10 Hg resultaten na off-line digestie van 100 µg/l MeHg gedopeerde afvalwaters

	pH	Cl (mg/l)	NPOC (mg/l)	Digestie KT°, 24 uur	Digestie 95°C, 1 u	Digestie 60°C, 2u
				Rend.(%)	Rend.(%)	Rend.(%)
2632	7	500	959	2,3	0,39	1,8
2633	7	<500	102	96	97	101
2634	7-8	2000	19	99	103	97
2635	7-8	1500	37	97	102	100
2636	7	500	63	99	100	99
2637	7	<500	34	98	104	99
2638	7	1000	56	100	108	107
2639	11	>3000	2570	70	38	73
2640	8	2000	46	99	106	98
2641	7	>3000	67	102	101	97
2642	6	500	25	101	103	99
2643	7-8	>3000	94	98	104	98
2644	6	500	645	17	23	8,1
2645	7	500	780	96	69	78
2646	8	<500	12	99	106	97
2647	11	>3000	283	34	44	55
2648	6-7	500	12	102	109	102

Tabel 11 Hg resultaten na off-line digestie met 2% en 4% BrCl reagens van 1.5 µg/l MeHg gedopeerde afvalwaters

	NPOC (mg C/l)	Destructie KT, 24 uur		Destructie 60°C, 2 uur	
		Rend. Hg (%) met 2% BrCl	Rend. Hg (%) met 4% BrCl	Rend. Hg (%) met 2% BrCl	Rend. Hg (%) met 4% BrCl
2632	959	1,0	36	3,7	37
2633	102	71	77	81	75
2638	56	93	97	102	101
2639	2570	69	88	44	84
2642	25	102	99	108	101
2644	645	4,7	83	5,8	85
2645	780	79	79	61	69
2647	283	85	83	45	90
2648	12	101	110	102	104

Tabel 12 Hg resultaten na off-line digestie met 2% en 4% BrCl reagens van 100 µg/l MeHg gedopeerde afvalwaters

	NPOC (mg C/l)	Destructie KT, 24 uur		Destructie 60°C, 2 uur	
		Rend. Hg (%) met 2% BrCl	Rend. Hg (%) met 4% BrCl	Rend. Hg (%) met 2% BrCl	Rend. Hg (%) met 4% BrCl
2632	959	2,3	43	1,8	39
2633	102	96	99	101	98
2638	56	100	102	107	100
2639	2570	70	98	73	98
2642	25	101	97	99	101
2644	645	17	98	8,1	99
2645	780	96	98	78	93
2647	283	34	96	55	99
2648	12	102	98	102	102

Tabel 13 Samenvatting Hg resultaten na off-line digestie van 1.5 µg/l gedopeerde afvalwaters

	2% BrCl 24u, KT	2% BrCl 60°C, 2u	4% BrCl 24u, KT	4% BrCl 60°C, 2u	HNO ₃ /K ₂ Cr ₂ O ₇ AR digestie
2632 1.5 ppb	1	4	36	37	40
2633 1.5 ppb	71	81	77	75	69
2638 1.5 ppb	93	102	97	101	89
2639 1.5 ppb	69	44	88	84	65
2642 1.5 ppb	102	108	99	101	92
2644 1.5 ppb	5	6	83	85	88
2645 1.5 ppb	79	61	79	69	72
2647 1.5 ppb	85	45	83	90	88
2648 1.5ppb	101	102	110	104	97

Tabel 14 Samenvatting Hg resultaten na off-line digestie van 100 µg/l gedopeerde afvalwaters

	2% BrCl 24u, KT	2% BrCl 60°C, 2u	4% BrCl 24u, KT	4% BrCl 60°C, 2u	HNO ₃ /K ₂ Cr ₂ O ₇ AR digestie
2632 100 µg/l	2	2	43	39	51
2633 100 µg/l	96	101	99	98	97
2638 100 µg/l	100	107	102	100	98
2639 100 µg/l	70	73	98	98	88
2642 100 µg/l	101	99	97	101	96
2644 100 µg/l	96	78	98	99	96
2645 100 µg/l	99	97	98	93	93
2647 100 µg/l	34	55	96	99	95
2648 100 µg/l	102	102	98	102	99

LITERATUURLIJST

- ¹ ISO 5667-3:2012 Water quality -- Sampling -- Part 3: Preservation and handling of water samples.
- ² ISO 12846:2012 Water quality : Determination of mercury - Method using atomic absorption spectrometry (AAS) with and without enrichment.
- ³ Method 1631, Revision E: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry, August 2002.
- ⁴ K. Leopold, A. Zierhut, J. Huber, *Ultra-trace determination of mercury in river waters after online UV digestion of humic matter*, Anal. Bioanal.Chem, 2012, 403, 2419-2428.
- ⁵ K. Leopold, L. Harwardt, M. Schuster, G. Schlemmer, *A new fully automated on-line digestion system for ultra trace analysis of mercury in natural water by means of FI-CV-AFS*, Talanta, 2008, 73, 382-388.
- ⁶ L. Sun, S. Lin, L. Feng, D. Yuan, *An automated flow system of rapid on-line digestion and pre-concentration for in-field determination of trace total mercury in seawater*, Analytical letters, 2012, 45, 1321-1331.
- ⁷ PSAnalytical Application Note 096, *Determination of mercury in water samples using automated UV digestion (Bromination chemistry) with vapour generation atomic fluorescence spectrometry*, www.psanalytical.com.