

Eindrapport

Bepaling van Hg met ICP-MS

C. Vanhoof, F. Beutels, K. Duyssens, J. De Wit, K. Tirez en J. Annys (VMM)

Studie uitgevoerd in opdracht van Departement Omgeving en OVAM:
2018/SCT/R/1586

Mei 2018



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 deze studie werd nagegaan of het mogelijk is om Hg te bepalen met ICP-MS en daarbij de conservering/stabilisering zodanig in te vullen dat alle elementen, inclusief Hg, met 1 analyse run kunnen gemeten worden. Momenteel dienen nog 2 afzonderlijke monsters te voorzien worden voor enerzijds de elementen en anderzijds Hg te bepalen omwille van de verschillende eisen wat betreft conservering/stabilisering.

Bij de bepaling van Hg in waterige oplossingen met ICP-MS dient bijzondere aandacht besteed te worden aan conservering/stabiliteit enerzijds en uitspoelen/memory effecten en verschil in species sensitiviteit bij de ICP-MS meting anderzijds.

Deze onderzoekstaak omvatte volgende deeltaken:

1. Conservering/gevoeligheid: vergelijking van huidige conserveringsmethode (conservering met HCl en stabilisatie met BrCl) met conservering HCl en stabilisatie met AuCl₃ op een aantal synthetische en reëel gedopeerde monsters. Nagaan of de ICP-MS methode een voldoende gevoelige bepaling van Hg toelaat.
2. Vergelijking van ICP-MS methode (incl. HCl/AuCl₃ conservering en stabilisatie) op diverse watertypes (drinkwater, grondwater, oppervlaktewater, afvalwater en eluaten) met de huidige WAC/CMA methode (HCl conservering en BrCl stabilisatie).

Voor de **bepaling van Hg met ICP-MS** wordt volgende conservering/stabilisering voorgesteld:

- Matrix: drink-, grond- en oppervlaktewater en eluaten voor de bepaling van opgelost Hg
 - o Conservering: met HNO₃ tot pH 1-2
 - o Stabilisering in labo: met 1% HCl + 0,009 mM KBrO₃ of 1% HCl + 2 mg/l Au
 - o Bij de ICP-MS meting - toevoeging van 1% HCl + 0,009 mM KBrO₃ of 1% HCl + 2 mg/l Au in spoelvoestof (memory effecten)
- Matrix: oppervlakte- en afvalwater voor de bepaling van totaal Hg
 - o Conservering: met HNO₃ tot pH 1-2
 - o Stabilisering in labo: met 1% HCl + 0,009 mM KBrO₃ of 1% HCl + 2 mg/l Au
 - o Digestie met aqua regia of HNO₃
 - o Bij de ICP-MS meting - toevoeging van 1% HCl + 0,009 mM KBrO₃ of 1% HCl + 2 mg/l Au in spoelvoestof (memory effecten)

Bij toepassing van ICP-MS dient slechts 1 monster te worden voorzien voor de bepaling van de elementen, inclusief Hg.

Bij **bepaling van Hg met CV-AAS of CV-AFS** is volgende conservering/stabilisering nog steeds van toepassing:

- Matrix: drink-, grond- en oppervlaktewater en eluaten voor de bepaling van opgelost Hg
 - o Conservering: met HNO₃ of HCl tot pH 1-2
 - o Stabilisering in labo: met min. 2% BrCl binnen 48 uur na monsternamen
- Matrix: oppervlakte- en afvalwater voor de bepaling van totaal Hg
 - o Conservering: met HNO₃ of HCl tot pH 1-2
 - o Stabilisering in labo: met min. 2% BrCl binnen 48 uur na monsternamen
 - o Digestie met
 - aqua regia of HNO₃
 - BrCl, 24 u bij kamertemperatuur of 2 u bij 60°C

Bij toepassing van CV-AAS of CV-AFS dient een afzonderlijk monster te worden voorzien voor de bepaling van Hg.

De conservering/stabilisering met kaliumdichromaat voor de bepaling van Hg zal vanaf Ministerieel Besluit 2019 zowel voor CMA als voor WAC niet meer toegestaan worden.

Belangrijk is dat voorafgaandelijk aan de monstername duidelijke afspraken moeten gemaakt worden tussen de monsternemer en het laboratorium. Afhankelijk van de analysemethodiek dient de monsternemer 1 of 2 recipiënten te collecteren voor de bepaling van de elementen en Hg.

Matrix: drink-, grond- en oppervlaktewater en eluaten voor de bepaling van opgelost Hg:

Parameter	Techniek	Conservering	Stabilisatie	Destructie
Hg	ICP-MS	HNO ₃ ⁽¹⁾	1% HCl + 0,009 mM KBrO ₃ of 1% HCl + 2 mg/l Au (< 48 uur na monstername)	-
Hg	CV-AAS/AFS	HNO ₃ of HCl ⁽²⁾	Min. 2% BrCl (< 48u na monstername)	-

(1) Eén recipiënt voor de bepaling van de elementen én Hg

(2) Afzonderlijk recipiënt voor de bepaling van Hg

Matrix: oppervlakte- en afvalwater voor de bepaling van totaal Hg

Parameter	Techniek	Conservering	Stabilisatie	Destructie
Hg	ICP-MS	HNO ₃ ⁽¹⁾	1% HCl + 0,009 mM KBrO ₃ of 1% HCl + 2 mg/l Au (< 48 uur na monstername)	• Aqua regia of HNO ₃
Hg	CV-AAS/AFS	HNO ₃ of HCl ⁽²⁾	Min. 2% BrCl (< 48u na monstername)	• Aqua regia of HNO ₃ • BrCl, KT°, 24u of 60°C, 2u

(1) Eén recipiënt voor de bepaling van de elementen én Hg

(2) Afzonderlijk recipiënt voor de bepaling van Hg

INHOUD

Samenvatting	I
Inhoud	III
Lijst van tabellen	V
Lijst van figuren	VI
HOOFDSTUK 1. Inleiding	1
HOOFDSTUK 2. Beschrijving toegepaste Methoden	3
2.1. CV-AFS methode LABO 1	3
2.1.1. Kalibratie CV-AFS	3
2.1.2. Kwaliteitscontrole oplossingen	3
2.2. CV-AAS methode LABO 2	4
2.2.1. Kalibratie CV-AAS	4
2.2.2. Kwaliteitscontrole oplossingen	4
2.3. ICP-MS methode labo 1	4
2.3.1. Kalibratie van quadrupole ICP-MS	5
2.3.2. Interne standaard oplossing	5
2.3.3. kwaliteitscontrole oplossingen	5
2.4. ICP-MS methode labo 2	6
2.4.1. Kalibratie van quadrupole ICP-MS	6
2.4.2. Interne standaard oplossing	6
2.4.3. Kwaliteitscontrole oplossingen	6
HOOFDSTUK 3. Validatie van de ICP-MS methode voor de bepaling van Hg	7
3.1. Inleiding	7
3.2. Meting van synthetische oplossingen met ICP-MS en CV-AFS	7
3.3. Meting van gedopeerde afvalwaters met ICP-MS en CV-AAS	10
3.4. Memory effecten van Hg bij ICP-MS metingen	15
3.5. Besluit	18
HOOFDSTUK 4. Vergelijkende analyses van diverse matrixtypes met ICP-MS en Koude damp-AAS/AFS	19
4.1. Inleiding	19
4.2. Conservering en aanmaak van de verschillende analysemonsters	19
4.3. Meting van de monsters met ICP-MS en CV-AAS/AFS	19
4.3.1. Meting van de diverse watermonsters door labo 1	20
4.3.2. Meting van de diverse watermonsters door labo 2	20
4.4. Analyseresultaten van de vergelijkende metingen	20
4.4.1. Evaluatie van de stabiliteit van de gemeten monsters	20
4.4.2. Evaluatie van de gevoeligheid van de gemeten monsters	23

4.4.3.	Evaluatie van de meetspreiding van de gemeten monsters	24
4.5.	<i>Vergelijking referentiemethode (CV-AAS/AFS) met de ICP-MS methode</i>	24
4.5.1.	Matrices drink-, grond- en oppervlaktewater (opgeloste fractie)	24
4.5.2.	Matrices oppervlaktewater (totale fractie) en afvalwater	26
4.5.3.	Matrix eluaat	26
4.6.	<i>Besluit</i>	29
HOOFDSTUK 5.	Besluit	30
Literatuurlijst		33

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 Samenstelling van de synthetische Hg oplossingen	7
Tabel 2 Interferentie van een 1000 µg/l W oplossing op de bepaling van Hg met ICP-MS	10
Tabel 3 Resultaten LOQ en LCS monster met ICP-MS (labo 2)	11
Tabel 4 Gemiddeld rendement per dag voor de 10 gedopeerde afvalwaters i.f.v. techniek	15
Tabel 5 Resultaten LOQ en LCS voor Hg (n=6) i.f. v.de diverse matrices (labo 1)	23
Tabel 6 Resultaten LOQ en LCS voor Hg (n=6) voor de matrix afvalwater (labo 2)	23
Tabel 7 Duplo analyseresultaten voor Hg (labo 1)	24
Tabel 8 Evaluatie diverse conserveringen van Hg ²⁺ , MeHg ⁺ en LCS oplossingen	25
Tabel 9 Hg resultaten bekomen met CV-AFS en ICP-MS voor eluaat 2 en 8 ifv tijd	27
Tabel 10 Overzicht Hg resultaten voor eluaat 2 en eluaat 8	28

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1 Houdbaarheid van Hg in diverse synthetische oplossingen geconserveerd in 2% HNO ₃ /1% HCl en 2 mg/l Au en gemeten met ICP-MS (labo 1)	8
Figuur 2 Houdbaarheid van Hg in diverse synthetische oplossingen geconserveerd in 2% HNO ₃ /1% HCl en 0.2 mg/l Au en gemeten met ICP-MS (labo 1)	8
Figuur 3 Houdbaarheid van Hg in diverse synthetische oplossingen geconserveerd in 1% HCl/4% BrCl en gemeten met CV-AFS (labo 1)	9
Figuur 4 % RSD van de meting in 3-voud voor ICP-MS en CV-AFS in functie van de conservering	10
Figuur 5 % Hg resultaat van de afvalwaters gedopeerd met 0.5 µg/l, geconserveerd met 2% HNO ₃ en 2 mg/l Au, en meting met ICP-MS	12
Figuur 6 % Hg resultaat van de afvalwaters gedopeerd met 1 µg/l, geconserveerd met 2% HNO ₃ en 2 mg/l Au, en meting met ICP-MS	12
Figuur 7 % Rendement van verschil (meting spike 1 µg/l – meting spike 0.5 µg/l) t.o.v. 0.5 µg/l op diverse afvalwaters, geconserveerd met 2% HNO ₃ en 2 mg/l Au, en meting met ICP-MS	13
Figuur 8 % Hg resultaat van de afvalwaters gedopeerd met 0.5 µg/l, geconserveerd met BrCl reagens en meting met CV-AAS	13
Figuur 9 % Hg resultaat van de afvalwaters gedopeerd met 1 µg/l, geconserveerd met BrCl reagens en meting met CV-AAS	14
Figuur 10 % Rendement van verschil (spike 1 µg/l - spike 0.5 µg/l) op diverse afvalwaters, geconserveerd met BrCl reagens en meting met CV-AAS	14
Figuur 11 Intensiteiten van opeenvolgende blanco metingen (met diverse conservering) na meting van een 50 µg/l Hg ²⁺ oplossing (Kleine figuur: intensiteit van de 50 µg/l Hg ²⁺ oplossing ifv conservering)	15
Figuur 12 % gemeten Hg gehalte t.o.v. initiële 50 µg/l Hg ²⁺ oplossing van opeenvolgende blanco metingen (met diverse conservering)	16
Figuur 13 Intensiteiten van opeenvolgende blanco metingen (met diverse conservering) na meting van een 50 µg/l MeHg ⁺ oplossing (Kleine figuur: intensiteit van de 50 µg/l MeHg ⁺ oplossing ifv conservering)	16
Figuur 14 % gemeten Hg gehalte t.o.v. initiële 50 µg/l MeHg ⁺ oplossing van opeenvolgende blanco metingen (met diverse conservering)	17
Figuur 15 Intensiteiten van opeenvolgende blanco metingen na meting van een 2.5 µg/l Hg ²⁺ en MeHg ⁺ oplossing (medium: 2%HNO ₃ , 1%HCl en 0.009 mM KBrO ₃)	18
Figuur 16 % Bias van de gemeten Hg resultaten op dag 7 en dag 30 t.o.v. dag 0 met de referentiemethode (links) en de ICP-MS methode (rechts)	22
Figuur 17 Vergelijkende Hg concentraties per monster met bijhorende standaarddeviatie (n=6) voor de matrices drink-, grond- en oppervlaktewater (opgeloste fractie)	25
Figuur 18 Vergelijkende Hg concentraties per monster met bijhorende standaarddeviatie (n=6) voor de matrices oppervlaktewater (totale fractie) en afvalwater	26
Figuur 19 Vergelijkende Hg concentraties per monster met bijhorende standaarddeviatie (n=6) voor de matrix eluaat	27
Figuur 20 Bijkomende metingen eluaat 8 in functie van de tijd	28

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

Bij de bepaling van Hg in drinkwater, grondwater en eluaten moet steeds een afzonderlijk aangezuurd monster worden voorzien vermits bij de conservering een stabilisatie moet uitgevoerd worden met ofwel dichromaat- ofwel BrCl oplossing. Verder moet voor deze monsters bij conservering met dichromaat een digestie met HNO_3 of aqua regia digestie worden uitgevoerd.

Bij de bepaling van Hg in oppervlakte- en afvalwater moet ook een afzonderlijk aangezuurd monster worden voorzien vermits bij de conservering een stabilisatie moet uitgevoerd worden met ofwel dichromaat- ofwel BrCl oplossing. Verder moet voor deze monsters steeds een digestie worden uitgevoerd:

- Bij conservering met dichromaat: HNO_3 of aqua regia digestie
- Bij conservering met BrCl: 24u bij kamertemperatuur of 60°C , 2 uur

In het kader van de REACH wetgeving (Europese verordening Nr. 348/2013 van de Commissie van 17 april 2013) moet het gebruik van kaliumdichromaat (Carcinogenic 1B, Mutagenic 1B en reprotoxic 1B) vanaf september 2017 aan bepaalde restricties voldoen. Het ziet er naar uit dat het European Chemical Agency (ECHA) van deze gelegenheid wil gebruik maken om kaliumdichromaat zo veel mogelijk te bannen uit bestaande analytische procedures.

Voor de conservering wordt nu BrCl als alternatief voorgesteld zodanig dat continuïteit kan verzekerd worden voor wat betreft conservering/stabilisering van Hg in waterige matrices. Het nadeel van BrCl als conservering is echter dat dit reagens niet op voorhand kan worden toegevoegd (aan leeg recipiënt). Dit werd ondervangen in het WAC door aan te geven dat bij aankomst in het labo (binnen 2 dagen na monsternamen) de stabilisator (BrCl-oplossing) wordt toegevoegd.

Echter, momenteel moeten dus steeds (minimaal) twee afzonderlijke monsters worden voorzien voor de bepaling van elementen (inclusief Hg) in water. Dit heeft ook consequenties naar het laboratorium, gezien eveneens minimaal 2 ontsluitingen en 2 afzonderlijke analyses moeten worden uitgevoerd.

Bij de Europese validatiestudie voor de bepaling van Hg in bodem, slib en bioafval werd de bepaling van Hg met ICP-MS positief geëvalueerd (Validation of Inorganic CEN Standards - Project HORIZONTAL - Determination of elements in sludge, treated biowaste and soil by CENTS 16171:2012 (ICP-MS) and CEN/TS 16175-2:2013 (CV-AFS)).

Ook in US EPA ICP-MS methode (6020B, October 2012) is de bepaling van Hg in water opgenomen ("... If it has not already been added to the sample as a preservative, Au should be added to give a final concentration of 2 mg/L, to preserve the mercury and to prevent it from plating out in the sample introduction system"). Bijkomend wordt gesteld dat "... preservation with AuCl_3 doubles the solubility of silver in 2% HNO_3 and therefore helps stabilize silver." De kostprijs van de additie van goud (AuCl_3) op dit concentratieniveau is bovendien slechts een fractie van de kostprijs van het (ultrapuur) salpeterzuur dat wordt toegevoegd als conservering.

Indien conservering met AuCl_3 gunstig wordt geëvalueerd en de bepaling van Hg met ICP-MS voldoende gevoelig kan worden uitgevoerd, zou het mogelijk zijn om met slechts één bemonsteringsrecipiënt, één ontsluiting en één ICP-MS analyse alle elementen zoals voorzien in wetgeving te bepalen. Dit is niet alleen een halvering van de huidige inspanningen, maar bovendien ook een kostenreductie gezien geen bijkomende afzonderlijke Hg analyser noodzakelijk is.

Dit onderzoek omvat volgende deeltaken:

1. Conservering/gevoeligheid: vergelijking van huidige conserveringsmethode (conservering met HCl en stabilisatie met BrCl) met conservering HCl en stabilisatie met AuCl_3 op een aantal synthetische en reëel gedopeerde monsters. Nagaan of de ICP-MS methode een voldoende gevoelige bepaling van Hg toelaat.
2. Vergelijking van ICP-MS methode (incl. HCl/ AuCl_3 conservering en stabilisatie) op diverse watertypes (drinkwater, grondwater, oppervlaktewater, afvalwater en eluaten) met de huidige WAC/CMA methode (HCl conservering en BrCl stabilisatie).

Dit onderzoek is uitgevoerd in samenwerking met de VMM.

HOOFDSTUK 2. BESCHRIJVING TOEGEPASTE METHODEN

Zowel de validatiestudie als de vergelijkende Hg analyses van diverse matrixtypes werden uitgevoerd door zowel het VMM laboratorium als het VITO laboratorium. De bekomen resultaten zijn gebundeld in dit rapport.

In deze studie werden de monsters enerzijds geanalyseerd met de ICP-MS techniek en anderzijds met de referentiemethode (CV-AAS of CV-AFS). Een beschrijving van de toegepaste methoden door beide laboratoria is hieronder terug te vinden.

2.1. CV-AFS METHODE LABO 1

De metingen werden uitgevoerd met een koude damp - atomaire fluorescentie spectrometer (Leeman HYDRA II AFGold Automated Mercury Analyzer).

Alle monsters zijn geconserveerd in 1% HCl + 4% BrCl. De drink-, grond-, oppervlaktewaters (opgeloste fractie) en eluaten werden rechtstreeks gemeten zonder verdunning. De oppervlaktewaters (totale fractie) en afvalwaters werden ontsloten met een verwarmbare destructieblok bij 60°C gedurende 2 uur.

Aan alle meetoplossingen waarbij 0,4 ml KBr/KBrO₃-oplossing¹ per 100 ml werd toegevoegd, werd net voor de analyse 0,1 ml ascorbinezuuroplossing (200 g/l L-ascorbinezuur oplossing) per 10 ml toegevoegd.

Deze methode en procedure werd toegepast zowel ter controle van de validatie van de ICP-MS methode (zie HOOFDSTUK 3) als voor het uitvoeren van de vergelijkende metingen van de diverse watermatrices (zie HOOFDSTUK 4).

2.1.1. KALIBRATIE CV-AFS

Voor de kalibratie van de CV-AFS werd een kalibratielijns van 0, 0.1, 0.5, 1.0 en 2.0 µg/l Hg opgesteld. Aan elke kalibratiestandaard werd 1 ml HCl Suprapur en 0,4 ml KBr/KBrO₃-oplossing per 100 ml toegevoegd. Vlak voor analyse werd 1 ml ascorbinezuuroplossing (per 100 ml) toegevoegd. Voor alle matrixtypes (opgeloste en totale fractie) werd dezelfde kalibratielijns gebruikt.

2.1.2. KWALITEITSCONTROLE OPLOSSINGEN

Na elke kalibratie werd een onafhankelijke controle van 1 µg/l Hg gemeten. De gemeten concentratie van dit QA/QC monster moet binnen de 10% van de theoretische waarde liggen. Na de QA/QC monsters worden de onbekende monsters gemeten. Op het einde van deze metingen

¹ KBr/KBrO₃-oplossing: oplossing van een gelijke volumehoeveelheid van 0.333 M KBrO₃ oplossing en 2 M KBr oplossing.

wordt de kalibratie standaard met de hoogste concentratie (drift controle) opnieuw gemeten. Deze mag niet meer dan 10% afwijken van de theoretische waarde.

2.2. CV-AAS METHODE LABO 2

De metingen werden uitgevoerd met een koude damp atomaire absorbtie spectrometer (Perkin Elmer FIMS 400).

Alle monsters zijn geconserveerd in 1% HCl + 4% BrCl. De drink-, grond- en oppervlaktewaters (opgeloste fractie) werden rechtstreeks gemeten zonder verdunning. De oppervlaktewaters (totale fractie) en afvalwaters werden 2x verdund en ontsloten bij kamertemperatuur gedurende minstens 24h.

Aan alle meetoplossingen waarbij 4 ml KBr/KBrO₃-oplossing² per 100 ml werd toegevoegd, werd net voor de analyse 0,2 ml ascorbinezuuroplossing (100 g/l L-ascorbinezuur oplossing) per 10 ml toegevoegd.

Deze methode en procedure werd toegepast zowel ter controle van de validatie van de ICP-MS methode (zie HOOFDSTUK 3) als voor het uitvoeren van de vergelijkende metingen van de diverse watermatrices (zie HOOFDSTUK 4).

2.2.1. KALIBRATIE CV-AAS

Voor de kalibratie van de CV-AAS werd een kalibratielijns van 0, 50, 75, 100, 250 en 500 ng/l Hg opgesteld. Aan elke kalibratiestandaard werd 1 ml HCl Suprapur en 4 ml KBr/KBrO₃-oplossing per 100 ml toegevoegd. Vlak voor analyse werd 0.2 ml ascorbinezuuroplossing (per 10 ml) toegevoegd. Voor alle matrixtypes (opgeloste en totale fractie) werd dezelfde kalibratielijns gebruikt.

2.2.2. KWALITEITSCONTROLE OPLOSSINGEN

Na de kalibratie werden 2 onafhankelijke controles gemeten: ICV1 en ICV2, met een concentratie van resp. 100 ng/l Hg en 400 ng/l Hg, gevolgd door een CCV met een concentratie van 250 ng/l Hg. Deze laatste werd om de 20 monsters hernomen en om de meetreeks af te sluiten. De maximale afwijking tov de theoretische concentratie mag ten hoogste 10% bedragen. In iedere meetreeks werden 2 verdunningen van een referentiemateriaal (VKI-QC LL3), waaraan matrix elementen toegevoegd werden, geanalyseerd. De concentratie van deze verdunningen bedraagt ± 300 ng/l Hg (LCS) en ± 150 ng/l Hg (LOQ).

2.3. ICP-MS METHODE LABO 1

De metingen werden uitgevoerd met een Quadrupole ICP-MS uitgerust met DRC (Dynamic Reaction Cell) technologie (Nexion 300S Perkin Elmer) en een ESI Prep-Fast introductiesysteem.

Deze methode en procedure werd toegepast zowel voor de validatie van de ICP-MS methode (zie HOOFDSTUK 3) als voor het uitvoeren van de vergelijkende metingen van de diverse watermatrices

² KBr/KBrO₃-oplossing: oplossing van een gelijke volumehoeveelheid van 0.0333 M KBrO₃ oplossing en 0.2 M KBr oplossing.

(zie HOOFDSTUK 4). Voor de validatiemethode werden alle metingen uitgevoerd met een kalibratie in een medium van 2% HNO_3 /1% HCl en 200 $\mu\text{g/l}$ Au (vertrekkende vanuit een 1000 mg/l Au standaard in 10% HCl). Voor de vergelijkende metingen van de diverse watermatrices is de toegepaste procedure in onderstaande paragrafen beschreven.

2.3.1. KALIBRATIE VAN QUADRUPOLE ICP-MS

Voor de kalibratie van de Quadrupole ICP-MS werd een kalibratielijns van 0.05, 0.10, 0.25, 0.50, 1.00, 1.25 en 2.50 $\mu\text{g/l}$ kwik opgesteld. Deze kalibratiecurve werd volledig automatisch opgebouwd door de ESI Prep-Fast monsterwisselaar vanuit een oplossing van 5.0 $\mu\text{g/l}$ kwik. Deze kalibratielijns samen met een kalibratie blanco werd gebruikt om het toestel te kalibreren. Voor meting van drink-, grond-, oppervlaktewater (opgeloste fractie) en eluaten werden de kalibratieoplossingen aangemaakt in 2% HNO_3 + 2 mg/l Au. Voor afval- en oppervlaktewater (totale fractie) werd 2% HNO_3 , 1% HCl + 2 mg/l Au gebruikt. De bekomen kalibratielijns werd door nul geforceerd.

2.3.2. INTERNE STANDAARD OPLOSSING

Een interne standaard oplossing van 100 $\mu\text{g/l}$ iridium in 2% HNO_3 , 1% HCl + 2 mg/l Au werd via de ESI Prep-Fast monsterwisselaar automatisch aan iedere te meten oplossing toegevoegd in een 1/5 ratio.

2.3.3. KWALITEITSCONTROLE OPLOSSINGEN

Na het opstellen van de kalibratiecurve werden drie onafhankelijke QA/QC monsters van 0.1 $\mu\text{g/l}$, 1.0 $\mu\text{g/l}$ en 2.5 $\mu\text{g/l}$ Hg gemeten. Deze drie QA/QC monsters werden automatisch aangemaakt door de ESI Prep-Fast monsterwisselaar vanuit een oplossing van 10 $\mu\text{g/l}$ Hg. Voor de meting van drink-, grond-, oppervlaktewater (opgeloste fractie) en eluaten werden de QA/QC monsters aangemaakt in 2% HNO_3 + 2 mg/l Au. Voor afval- en oppervlaktewater (totale fractie) werd 2% HNO_3 , 1% HCl + 2 mg/l Au gebruikt.

De gemeten concentratie van de 1.0 en 2.5 $\mu\text{g/l}$ Hg QA/QC monsters moet binnen de 10% van de theoretische waarde worden teruggevonden. Voor de 0.1 $\mu\text{g/l}$ Hg QA/QC wordt 15% toegelaten. Na de QA/QC monsters worden de onbekende monsters gemeten. Op het einde van deze metingen wordt de kalibratie blanco en de kalibratie standaard met de hoogste concentratie opnieuw gemeten. Deze mag niet meer dan 10% afwijken van de theoretische waarde.

Alle metingen werden gecorrigeerd voor de interne standaard ^{193}Ir met een maximum afwijking van 30% ten opzichte van de kalibratie blanco.

De oxide vorm van het element wolfraam is in meer of mindere mate een bron van interferentie voor alle gebruikte massa's van Hg. De intensiteit van wolfraam op massa's ^{184}W , ^{182}W en ^{186}W werd opgevolgd zonder echter de Quadrupole ICP-MS te kalibreren voor wolfraam. Dit om de aanwezigheid in de onbekende monsters op te sporen. Er werd ook een 1000 $\mu\text{g/l}$ W standaard gemeten om een idee te krijgen welke bijdrage 1000 $\mu\text{g/l}$ W geeft op de desbetreffende massa van Hg. In geval van aanwezigheid van W in de monsters wordt geopteerd voor ^{201}Hg omdat deze massa nagenoeg niet wordt beïnvloed door wolframoxide. Men kan ook de andere massa's van Hg corrigeren door gebruik te maken van de 1000 $\mu\text{g/l}$ W oplossing.

2.4. ICP-MS METHODE LABO 2

De metingen werden uitgevoerd met een quadrupole ICP-MS (Thermo Scientific ICAP RQ) in standaard mode (no gas) en een ESI Prep-Fast monsterintroductiesysteem.

Deze methode en procedure werd toegepast zowel voor de validatie van de ICP-MS methode (zie HOOFDSTUK 3) als voor het uitvoeren van de vergelijkende metingen van de diverse watermatrices (zie HOOFDSTUK 4). Voor de vergelijkende metingen van de diverse watermatrices is de toegepaste procedure in onderstaande paragrafen beschreven.

2.4.1. KALIBRATIE VAN QUADRUPOLE ICP-MS

Voor de kalibratie van de quadrupole ICP-MS werd een kalibratielijns 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 en 1 µg/l Hg opgesteld. Deze kalibratielijns werd automatisch aangemaakt door de ESI Prep-Fast monsterwisselaar door verdunning van een oplossing van 10 µg/l Hg. De bekomen kalibratielijns werd door de blanco geforceerd. De kalibratielijns bevat HNO₃, HCl en Au, deze laatste in een concentratie van 2 mg/l.

2.4.2. INTERNE STANDAARD OPLOSSING

Een interne standaard oplossing van 25 µg/l iridium in 2% HNO₃ + 1 mg/l Au werd via de ESI Prep-Fast monsterwisselaar automatisch aan iedere te meten oplossing toegevoegd in een 1/5 ratio.

2.4.3. KWALITEITSCONTROLE OPLOSSINGEN

Na de kalibratie werden 2 onafhankelijke controles gemeten: ICV1 en ICV2, met een concentratie van resp. 0.2 µg/l Hg en 0.8 µg/l Hg, gevolgd door een CCV met een concentratie van 0.5 µg/l Hg. Deze laatste werd om de 10 monsters hernomen en om de meetreeks af te sluiten. De maximale afwijking tov de theoretische concentratie mag ten hoogste 10% bedragen. Deze controles werden door de ESI Prep-Fast monsterwisselaar automatisch aangemaakt door verdunning van een oplossing van 5 µg/l Hg. Na de eerste CCV en voor de laatste CCV werden volgende onafhankelijke controlemonsters gemeten: LOQ (0.1 µg/l Hg), LCS (0.3 µg/l Hg) en ICS. De LOQ en de LCS controlemonsters bevatten matrixelementen conform 50% afvalwater WAC, het ICS controlemonster bevat uitsluitend matrixelementen conform 95% afvalwater WAC. De maximale afwijking tov de theoretische concentratie voor de LOQ en de LCS controlemonsters mag ten hoogste resp. 25% en 20% bedragen. Alle metingen werden gecorrigeerd voor de interne standaard ¹⁹³Ir met een maximum afwijking van 30% ten opzichte van de kalibratie blanco.

HOOFDSTUK 3. VALIDATIE VAN DE ICP-MS METHODE VOOR DE BEPALING VAN HG

3.1. INLEIDING

De validatie van de ICP-MS methode voor de bepaling van Hg in waterige monsters bestaat enerzijds uit de analyse van een aantal synthetische Hg oplossingen, en anderzijds uit de analyse van afvalwaters gedopeerd met Hg. De verschillende oplossingen werden eveneens geanalyseerd met de referentiemethode (CV-AAS of CV-AFS). Tijdens de validatie werden volgende factoren geëvalueerd/onderzocht: respons van Hg en monomethylkwik (MeHg⁺) bij bepaling met ICP-MS, meetspreiding, gevoeligheid van de methode, stabiliteit van de geconserveerde monsters en de mogelijke interferenties.

3.2. METING VAN SYNTHETISCHE OPLOSSINGEN MET ICP-MS EN CV-AFS

De aanmaak en analyse van synthetische oplossingen werd uitgevoerd door labo 1. In Tabel 1 is een overzicht gegeven van de verschillende aangemaakte synthetische oplossingen en hun concentratieniveau.

Tabel 1 Samenstelling van de synthetische Hg oplossingen

	Samenstelling van de synthetische oplossingen
Monster 1	10 µg/l Hg ²⁺
Monster 2	1 µg/l Hg ²⁺
Monster 3	10 µg/l monomethylkwik (MeHg ⁺), uitgedrukt in Hg
Monster 4	1 µg/l monomethylkwik (MeHg ⁺), uitgedrukt in Hg
Monster 5	Mengsel van 5 µg/l Hg ²⁺ en 5 µg/l MeHg ⁺ , uitgedrukt in Hg
Monster 6	Mengsel van 0,5 µg/l Hg ²⁺ en 0,5 µg/l MeHg ⁺ , uitgedrukt in Hg
Monster 7	LCS AW*, 0.3 µg/l Hg ²⁺

*LCS AW: laboratory control sample van afvalwater cfr WAC/III/B/014 (verise MB 2017).

De monsters werden in een verschillend medium geconserveerd en gestabiliseerd:

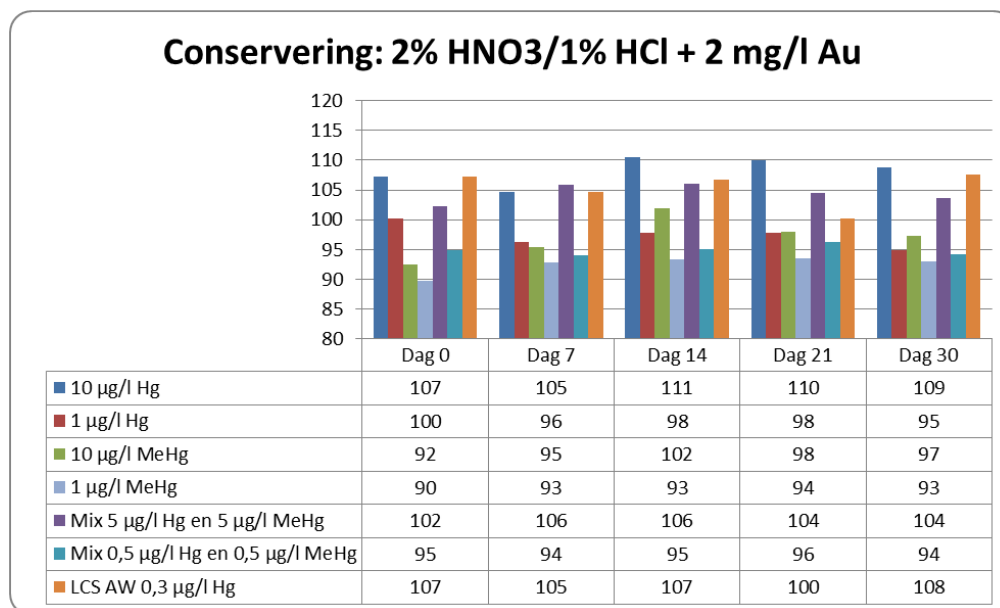
1. 2% HNO₃/1% HCl en 2 mg/l Au (voor ICP-MS)
2. 2% HNO₃/1% HCl en 0.2 mg/l Au (voor ICP-MS)
3. 1% HCl/4% BrCl (voor CV-AFS)

Elk monster werd wekelijks in 3-voud gemeten en in functie van tijd gedurende 4 weken (Dag 0, 7, 14, 21 en 30).

Voor het uitvoeren van de ICP-MS metingen werden alle oplossingen gemeten t.o.v. een kalibratie in een 2% HNO₃/1% HCl en 0.2 mg/l Au medium. Voor deze evaluatie werd per monster steeds het gemiddelde berekend van de massa's van ¹⁹⁹Hg, ²⁰⁰Hg, ²⁰¹Hg en ²⁰²Hg.

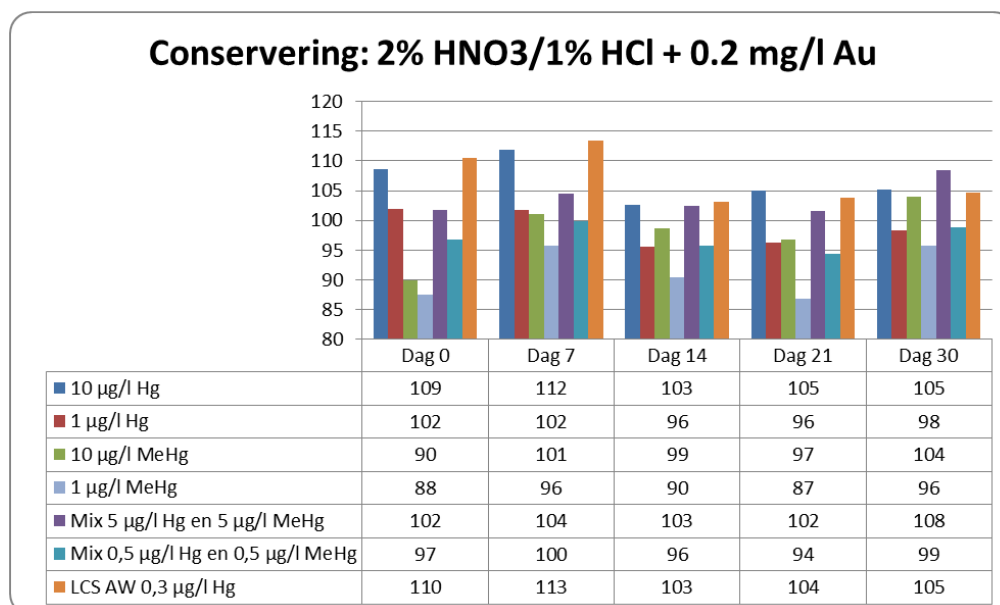
Rendementen en stabiliteit. De resultaten voor de synthetische Hg oplossingen geconserveerd met 2% HNO₃/1% HCl en 2 mg/l Au zijn weergegeven in Figuur 1. De bekomen rendementen voor

de diverse oplossingen liggen tussen 90 en 110%. Bovendien zijn er in functie van de tijd geen significante verschillen waar te nemen.



Figuur 1 Houdbaarheid van Hg in diverse synthetische oplossingen geconserveerd in 2% HNO₃/1% HCl en 2 mg/l Au en gemeten met ICP-MS (labo 1)

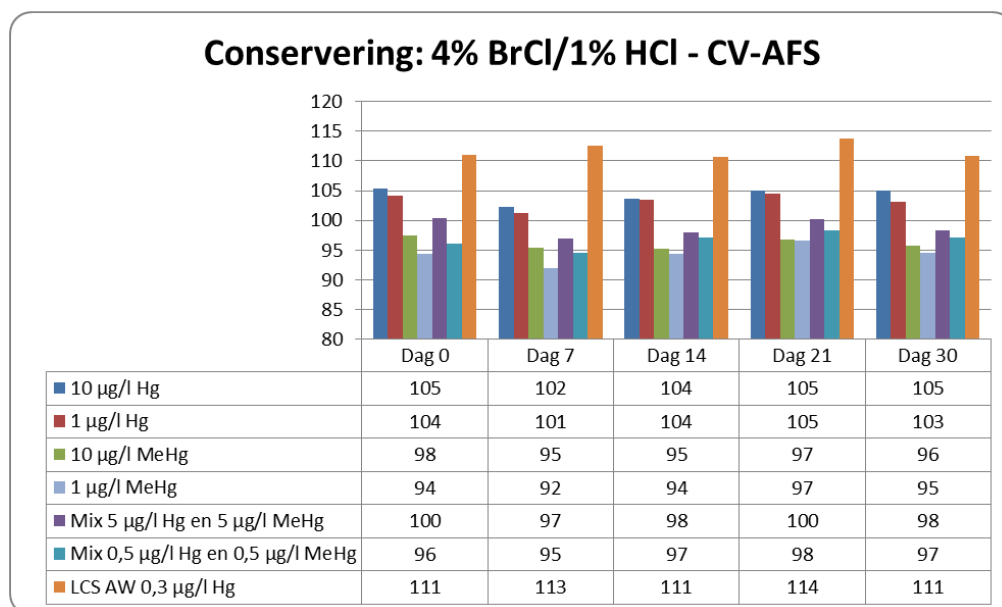
Bij de volgende testen werd de invloed van een reductie van de hoeveelheid Au nagegaan door 0.2 mg/l Au i.p.v. 2 mg/l Au toe te voegen. De bekomen resultaten voor de synthetische Hg oplossingen geconserveerd met 2% HNO₃/1% HCl en 0.2 mg/l Au zijn weergegeven in Figuur 2.



Figuur 2 Houdbaarheid van Hg in diverse synthetische oplossingen geconserveerd in 2% HNO₃/1% HCl en 0.2 mg/l Au en gemeten met ICP-MS (labo 1)

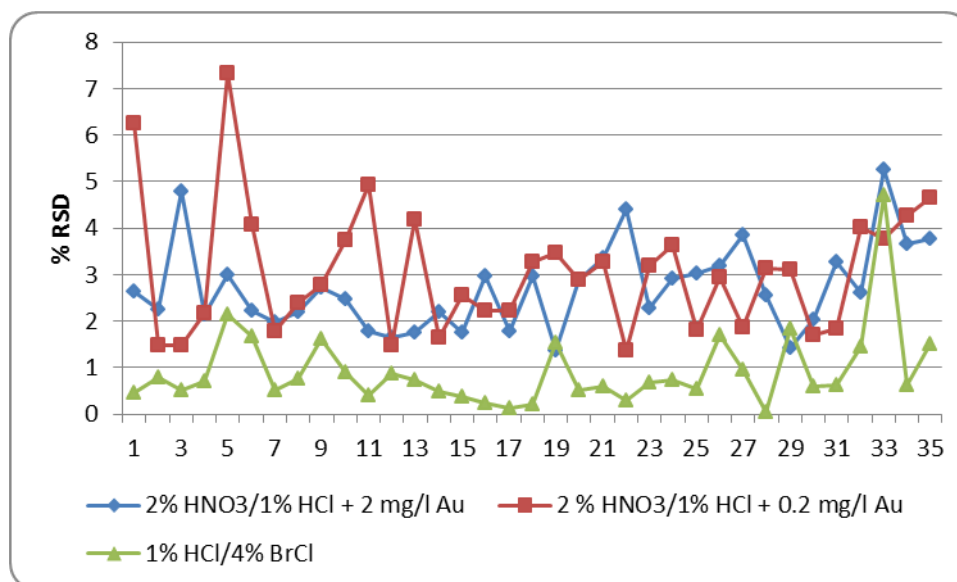
De bekomen rendementen voor de diverse oplossingen, met uitzondering van de 1 µg/l MeHg⁺ oplossing, liggen tussen 90 en 113%. Bovendien zijn er in functie van de tijd geen significante verschillen waar te nemen.

De verschillende oplossingen werden eveneens geconserveerd met 1% HCl/4% BrCl en geanalyseerd met CV-AFS. De resultaten voor de synthetische Hg oplossingen geconserveerd met 1% HCl/4% BrCl zijn weergegeven in Figuur 3. De bekomen rendementen voor de diverse oplossingen liggen tussen 92 en 114%. Bovendien zijn er in functie van de tijd geen significante verschillen waar te nemen.



Figuur 3 Houdbaarheid van Hg in diverse synthetische oplossingen geconserveerd in 1% HCl/4% BrCl en gemeten met CV-AFS (labo 1)

Meetspreiding. In Figuur 4 is een overzicht gegeven van de bekomen %RSD waarden van de verschillende metingen in 3-voud (onder herhaalbaarheidscondities). De bekomen %RSD waarden van deze metingen liggen voor de meeste monsters beneden de 5%. Echter bij de ICP-MS metingen, onafhankelijk van de toegepaste conservering, bedraagt de gemiddelde %RSD ± 3%, terwijl deze bij de CV-AFS metingen gelegen is bij ±1%.



Figuur 4 % RSD van de meting in 3-voud voor ICP-MS en CV-AFS in functie van de conservering

Interferentie. Bij de bepaling van Hg met ICP-MS is het mogelijk om 4 massa's te meten nl. ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{201}Hg en ^{202}Hg . De oxide vorm van het element wolfrum is in meer of mindere mate een bron van interferentie voor alle gebruikte massa's van Hg. Er werd een 1000 $\mu\text{g/l}$ W standaard gemeten om een idee te krijgen welke bijdrage 1000 $\mu\text{g/l}$ W geeft op de desbetreffende massa van Hg. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 2. In geval van aanwezigheid van W in de monsters wordt geselecteerd voor ^{201}Hg omdat deze massa nagenoeg niet wordt beïnvloed door wolfrumoxide. Bij het uitvoeren van de vergelijkende analyses van diverse matrixtypes (zie HOOFDSTUK 4) werd door labo 1 het resultaat van ^{201}Hg steeds weerhouden voor de evaluatie.

Tabel 2 Interferentie van een 1000 $\mu\text{g/l}$ W oplossing op de bepaling van Hg met ICP-MS

	^{199}Hg $\mu\text{g/l}$	^{200}Hg $\mu\text{g/l}$	^{201}Hg $\mu\text{g/l}$	^{202}Hg $\mu\text{g/l}$
Dag 0	14,8	22,7	0,81	16,2
Dag 7	12,6	19,5	0,75	13,9
Dag 14	12,4	19,4	0,76	13,9
Dag 21	10,5	16,1	0,57	11,4
Dag 30	12,0	18,4	0,70	13,1

3.3. METING VAN GEDOPEERDE AFVALWATERS MET ICP-MS EN CV-AAS

De conservering van monsters met 2% HNO_3 en 2 mg/l Au voor de bepaling van Hg en de meting ervan met ICP-MS werd geëvalueerd op 10 gedopeerde afvalwaters. Deze afvalwaters (10) werden geconserveerd met 2% HNO_3 en 2 mg/l Au. Vervolgens werden de monsters gedopeerd met enerzijds 0.5 $\mu\text{g/l}$ Hg en anderzijds 1 $\mu\text{g/l}$ Hg. Het verschil tussen beide doperingen werd berekend in % terugvinding. Simultaan werd het LOQ³ monster (0.1 $\mu\text{g/l}$ Hg) en LCS³ (0.3 $\mu\text{g/l}$), beide met toevoeging van 50% matrix, mee gemeten met de verschillende meetreeksen (verdere duiding zie WAC/III/B/014, versie MB 2017). Alle afvalwaters werden 10x verdund, inclusief LOQ en LCS

³ LOQ: limit of quantification monster; LCS: laboratory control sample

monsters. Voor deze evaluatie werd per monster steeds het gemiddelde berekend van de massa's van ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{201}Hg en ^{202}Hg .

Ter vergelijking werden de afvalwatermonsters, geconserveerd met BrCl reagens, geanalyseerd met CV-AAS.

De monsters werden gemeten in functie van de tijd: op dag 1, 7, 14, 21, 28 en 34.

Deze metingen werden uitgevoerd door labo 2.

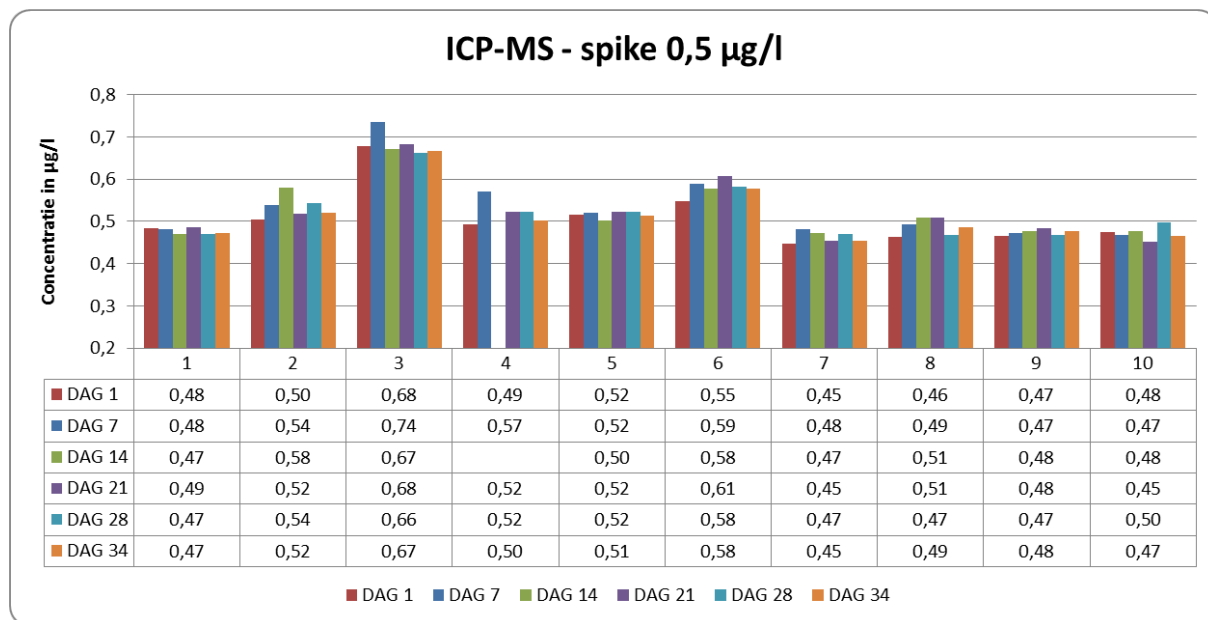
Gevoeligheid en controlemonster. De bekomen resultaten voor het LOQ en LCS monsters zijn weergegeven in Tabel 3. Voor beide monsters is voldaan aan de vereisten. Voor de 4 verschillende massa's voor Hg wordt een vergelijkbare gevoeligheid bekomen.

Tabel 3 Resultaten LOQ en LCS monster met ICP-MS (labo 2)

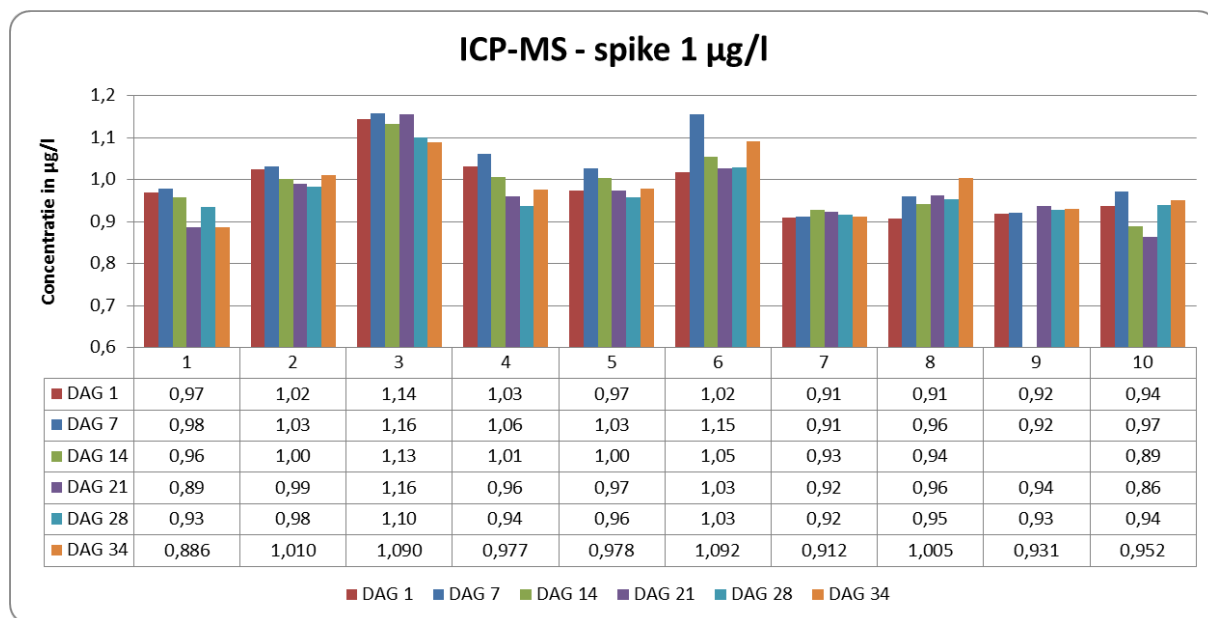
	N	^{199}Hg	^{200}Hg	^{201}Hg	^{202}Hg
Conc. LOQ monster		0.1 µg/l	0.1 µg/l	0.1 µg/l	0.1 µg/l
LOQ = 6*stdev	8	0.081	0.060	0.084	0.058
Eis LOQ AW		0.15	0.15	0.15	0.15
Evaluatie		OK	OK	OK	OK
Conc. LCS monster		0.3 µg/l	0.3 µg/l	0.3 µg/l	0.3 µg/l
% Bias LCS	8	-3.2	-2.5	-3.3	-3.1
Eis % bias LCS		± 20%	± 20%	± 20%	± 20%
Evaluatie		OK	OK	OK	OK

Stabiliteit. De 10 gedopeerde afvalwaters, geconserveerd met 2% HNO_3 en 2 mg/l Au, werden geanalyseerd in functie van de tijd met ICP-MS. De rendementen werden berekend uit het verschil (meting spike 1 µg/l – meting spike 0.5 µg/l) t.o.v. 0.5 µg/l. In Figuur 5 en Figuur 6 zijn de Hg resultaten weergegeven van de monsters gedopeerd met 0.5 µg/l en 1 µg/l Hg, respectievelijk. In Figuur 7 zijn de rendementen weergegeven berekend uit het verschil van de doperingen.

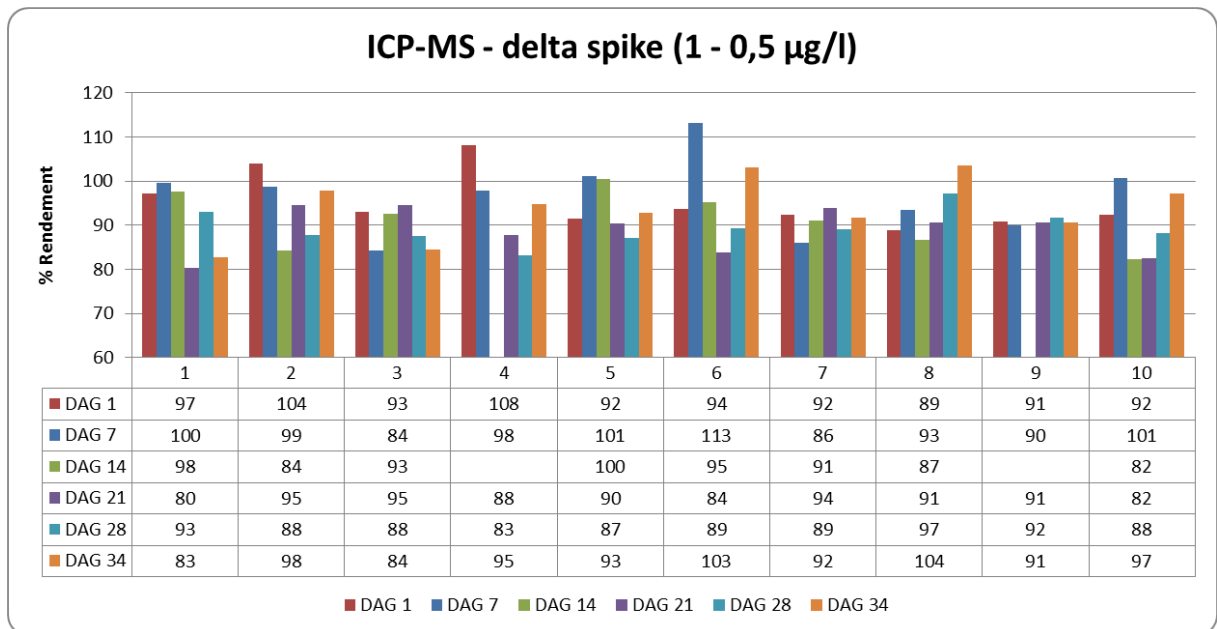
Uit de bekomen resultaten valt af te leiden dat de gedopeerde afvalwaters stabiel blijven in functie van de tijd, zowel op niveau van 0.5 als 1 µg/l Hg. De schommelingen die binnen een welbepaald monster in functie van de tijd worden waargenomen, zijn eerder toe te schrijven aan de meetspreiding dan aan de instabiliteit van het betreffende monster. De rendementen berekend uit het verschil van de doperingen variëren tussen 80 en 113%.



Figuur 5 % Hg resultaat van de afvalwaters gedopeerd met 0.5 µg/l, geconserveerd met 2% HNO₃ en 2 mg/l Au, en meting met ICP-MS

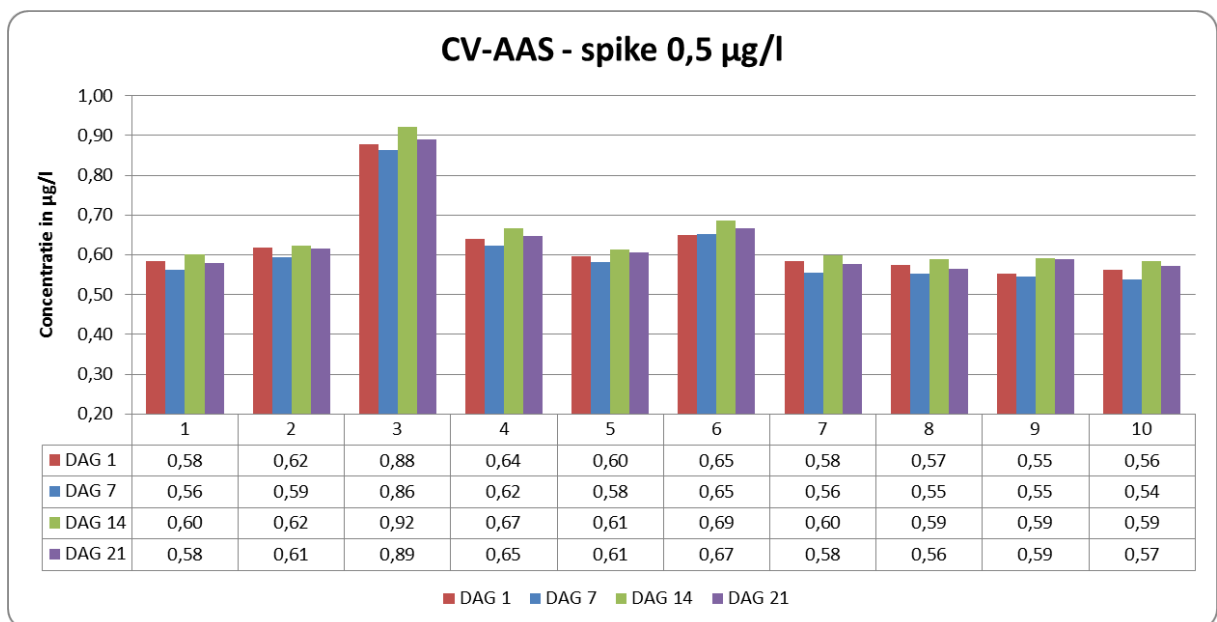


Figuur 6 % Hg resultaat van de afvalwaters gedopeerd met 1 µg/l, geconserveerd met 2% HNO₃ en 2 mg/l Au, en meting met ICP-MS

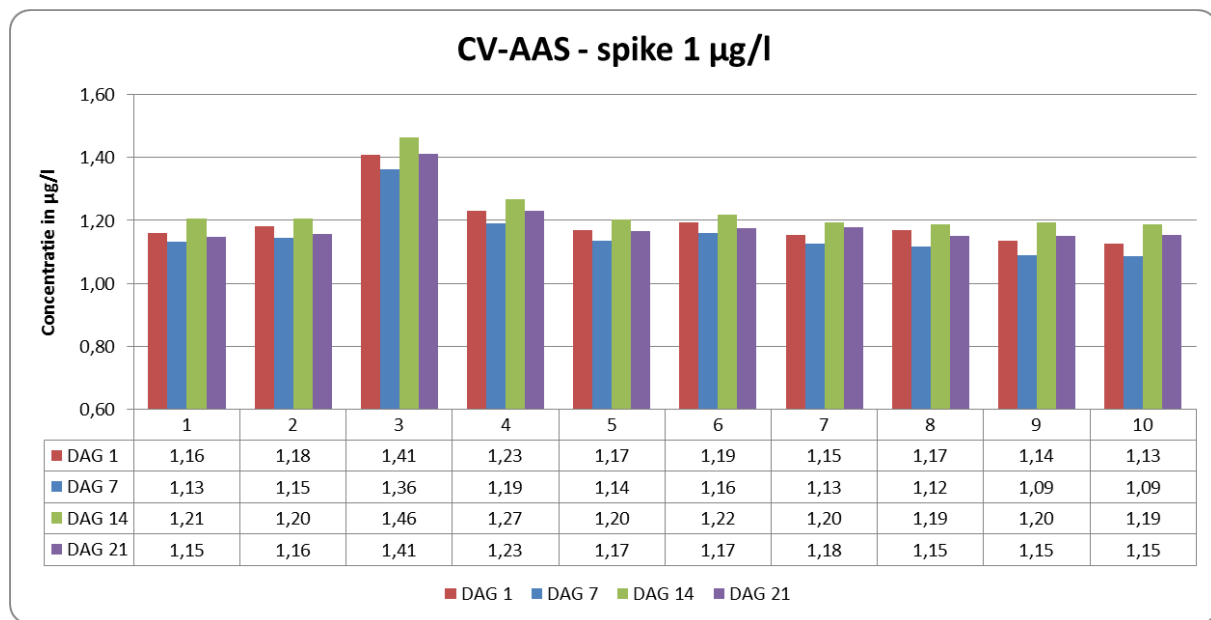


Figuur 7 % Rendement van verschil (meting spike 1 µg/l – meting spike 0.5 µg/l) t.o.v. 0.5 µg/l op diverse afvalwaters, geconserveerd met 2% HNO₃ en 2 mg/l Au, en meting met ICP-MS

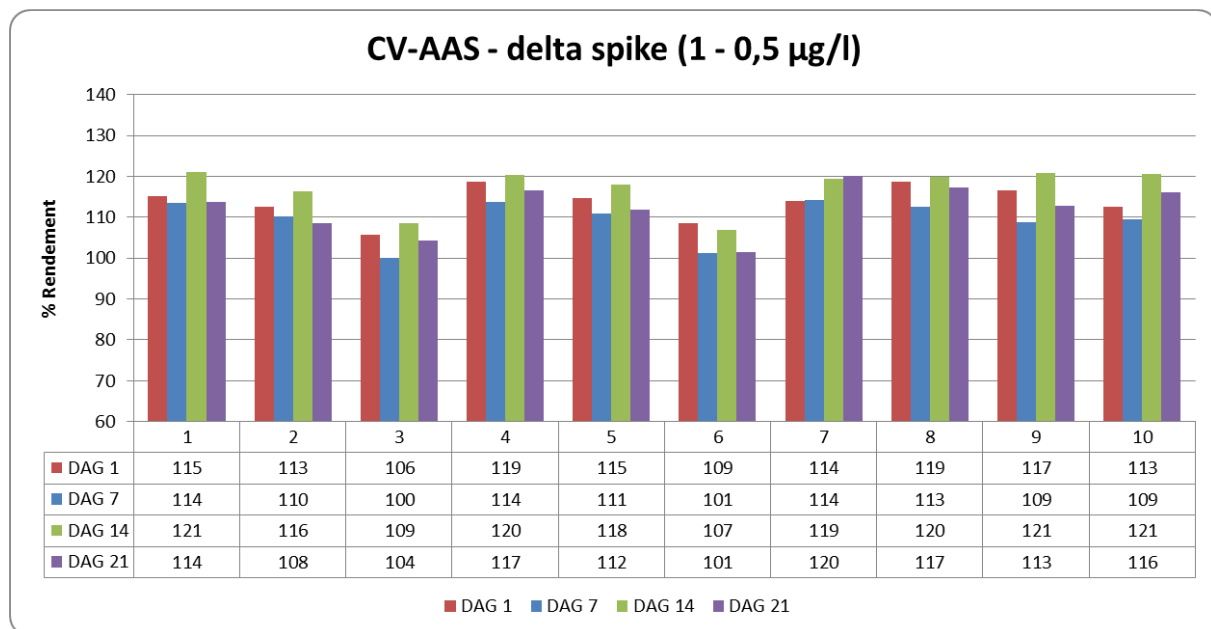
De gedopeerde afvalwaters werden eveneens geanalyseerd met de referentiemethode i.e. conservering met BrCl reagens en meting met CV-AAS. In Figuur 8 en Figuur 9 zijn de Hg resultaten weergegeven van de monsters gedopeerd met 0.5 µg/l en 1 µg/l Hg, respectievelijk. In Figuur 10 zijn de rendementen weergegeven berekend uit het verschil van de doperingen. Er zijn geen opmerkelijke verschillen waar te nemen.



Figuur 8 % Hg resultaat van de afvalwaters gedopeerd met 0.5 µg/l, geconserveerd met BrCl reagens en meting met CV-AAS



Figuur 9 % Hg resultaat van de afvalwaters gedopeerd met 1 µg/l, geconserveerd met BrCl reagens en meting met CV-AAS



Figuur 10 % Rendement van verschil (spike 1 µg/l - spike 0.5 µg/l) op diverse afvalwaters, geconserveerd met BrCl reagens en meting met CV-AAS

In Tabel 4 is per dag het gemiddeld rendement (berekend uit het verschil van de doperingen) voor de 10 gedopeerde afvalwaters berekend voor zowel ICP-MS als CV-AAS, met vermelding van de standaard deviatie. Bij de ICP-MS metingen zijn de meetspreidingen hoger (standaard deviatie tussen 3.8 en 10%) in vergelijking met de CV-AAS metingen (standaard deviatie tussen 4.1 en 5.9%). Niettegenstaande de hogere meetspreidingen bij ICP-MS metingen kan op basis van deze data gesteld worden dat de monsters stabiel blijven in functie van de tijd.

Tabel 4 Gemiddeld rendement per dag voor de 10 gedopeerde afvalwaters i.f.v. techniek

	Dag 1	Dag 7	Dag 14	Dag 21	Dag 28	Dag 34
ICP-MS	95 ± 6.1%	96 ± 8.5%	88 ± 10%	89 ± 5.1%	89 ± 3.8%	94 ± 7.0%
CV-AAS	114 ± 4.1%	109 ± 5.0%	117 ± 5.2%	112 ± 5.9%	-	-

3.4. MEMORY EFFECTEN VAN Hg BIJ ICP-MS METINGEN

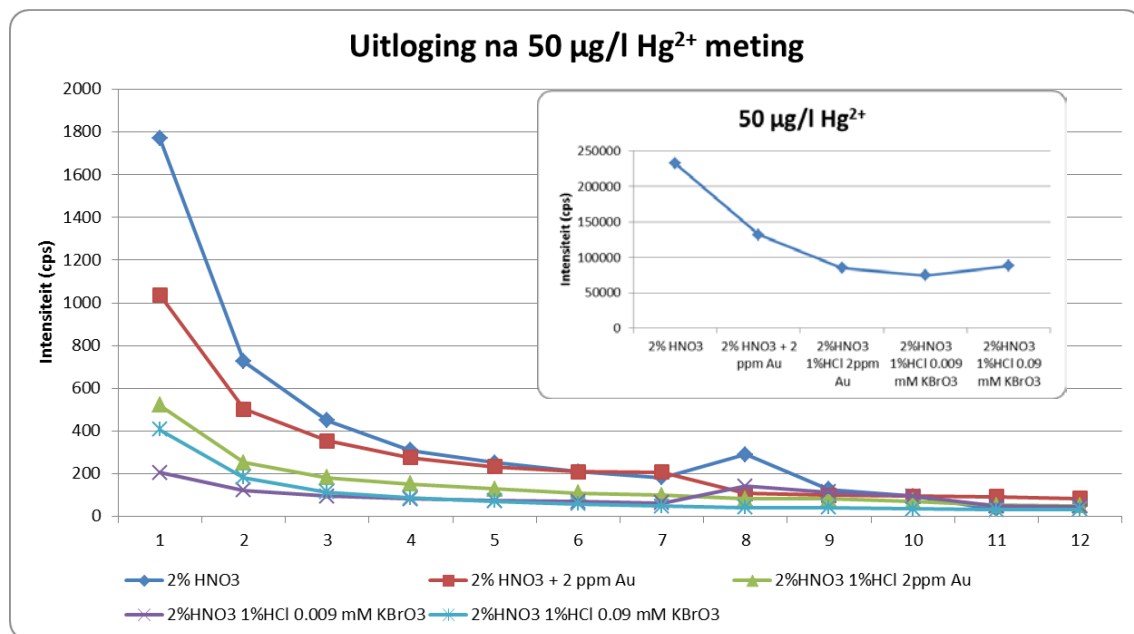
De evaluatie van de memory effecten bij de bepaling van Hg met ICP-MS werd uitgevoerd door labo 1.

Oplossingen van 50 µg/l Hg²⁺ en 50 µg/l MeHg⁺ werden aangemaakt in verschillende media:

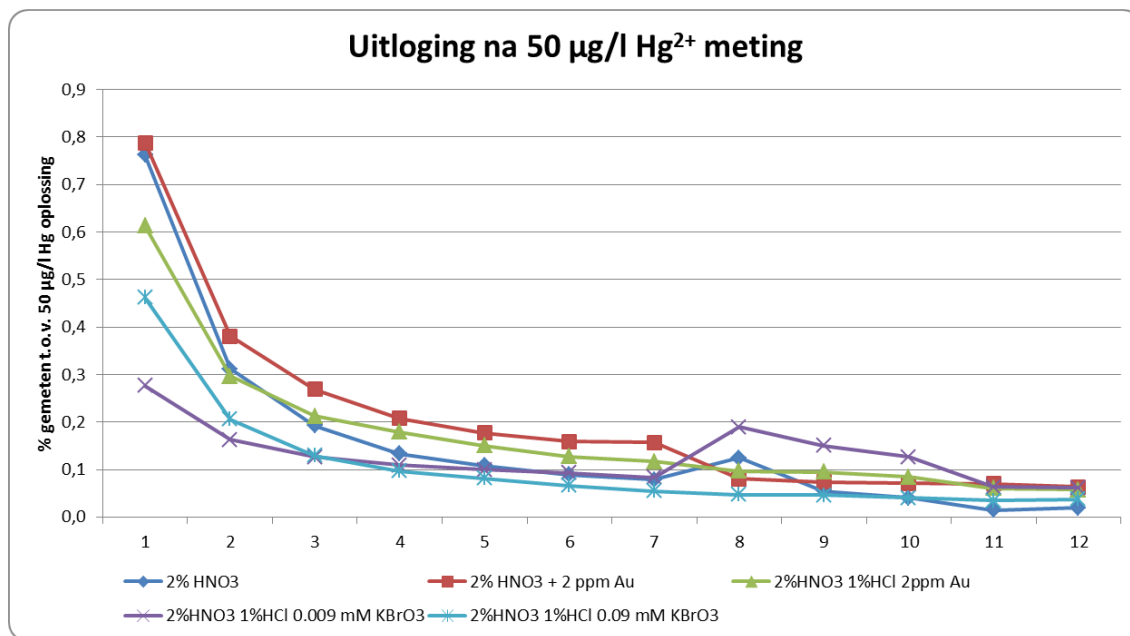
- 2% HNO₃
- 2% HNO₃ + 2 ppm Au
- 2% HNO₃ + 1 % HCl + 2 ppm Au
- 2% HNO₃ + 1 % HCl + 0.009 mM KBrO₃
- 2% HNO₃ + 1 % HCl + 0.09 mM KBrO₃

Na meting van een 50 µg/l Hg oplossing werden 12 blanco's met het overeenkomstige medium gemeten (zonder spoelen tussen de metingen). Dit werd uitgevoerd voor een Hg²⁺ en MeHg⁺ oplossing, telkens voor de 5 verschillende media.

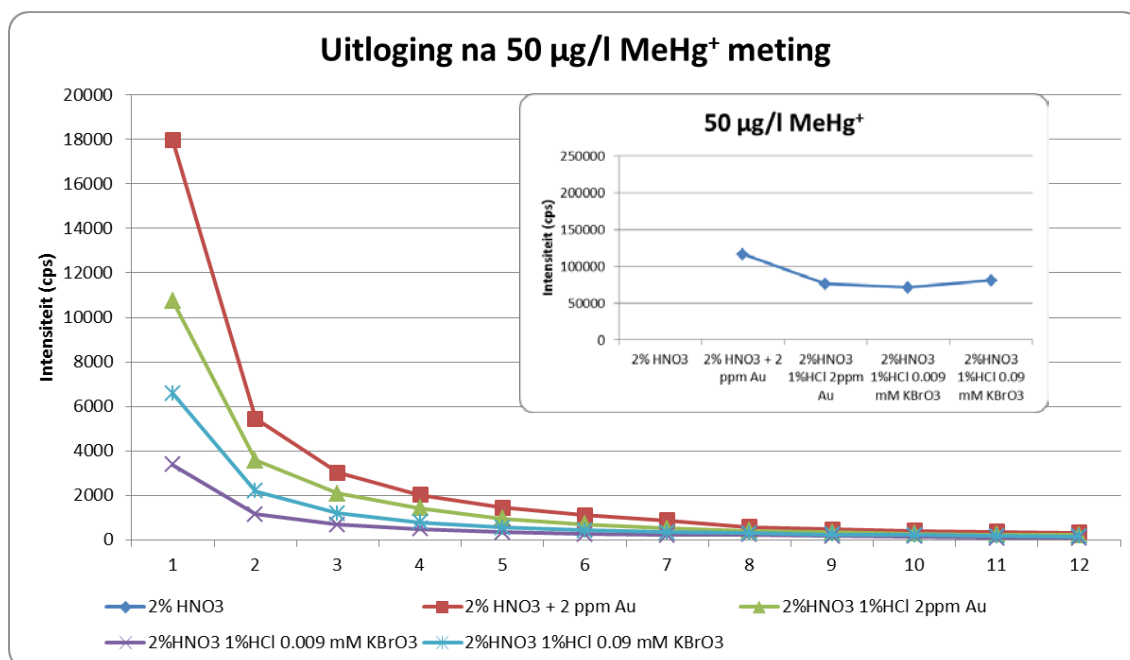
Figuur 11 geeft de resultaten weer voor de Hg²⁺ oplossing, uitgedrukt in intensiteit, en Figuur 12 geeft de % waarde weer t.o.v. initiële 50 µg/l Hg oplossing. Figuur 13 geeft de resultaten weer voor de MeHg⁺ oplossing, uitgedrukt in intensiteit, en Figuur 14 geeft de % waarde weer t.o.v. initiële 50 µg/l Hg oplossing.



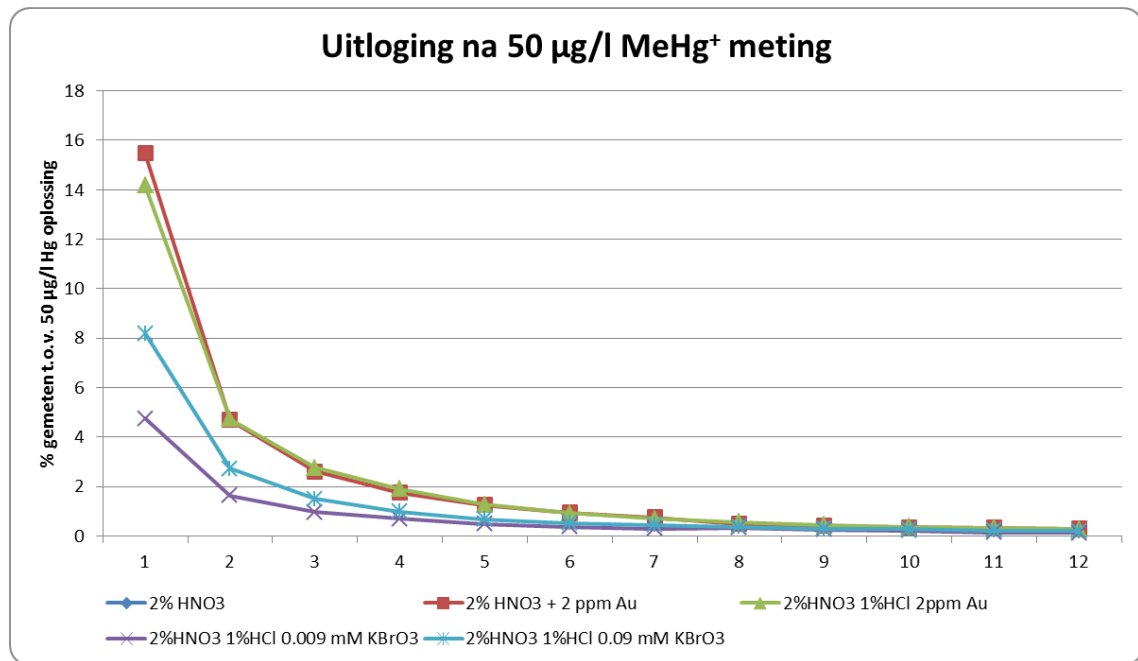
Figuur 11 Intensiteiten van opeenvolgende blanco metingen (met diverse conservering) na meting van een 50 µg/l Hg²⁺ oplossing (Kleine figuur: intensiteit van de 50 µg/l Hg²⁺ oplossing ifv conservering)



Figuur 12 % gemeten Hg gehalte t.o.v. initiële 50 µg/l Hg²⁺ oplossing van opeenvolgende blanco metingen (met diverse conservering)



Figuur 13 Intensiteiten van opeenvolgende blanco metingen (met diverse conservering) na meting van een 50 µg/l MeHg⁺ oplossing (Kleine figuur: intensiteit van de 50 µg/l MeHg⁺ oplossing ifv conservering)

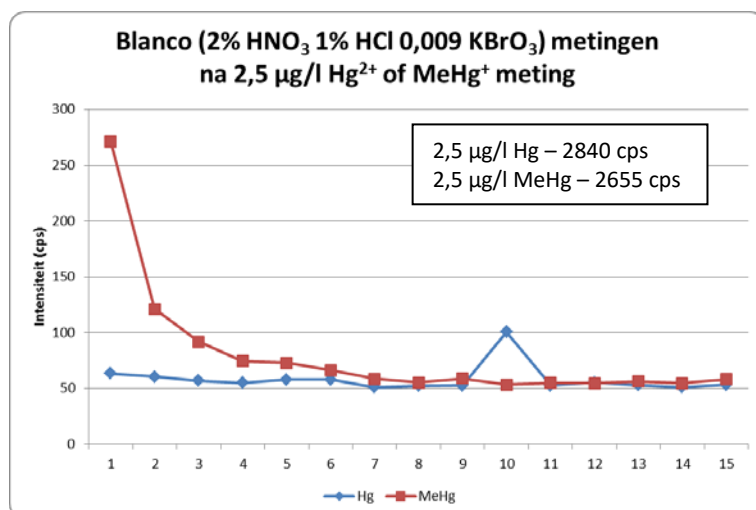


Figuur 14 % gemeten Hg gehalte t.o.v. initiële 50 µg/l MeHg⁺ oplossing van opeenvolgende blanco metingen (met diverse conservering)

Niettegenstaande dat de initiële intensiteiten van de 50 µg/l Hg oplossingen voor Hg²⁺ en MeHg⁺ ongeveer vergelijkbaar zijn bij eenzelfde medium (kleine figuur), is de 1^{ste} blanco meting sterk verschillend van intensiteit. Bij de Hg²⁺ oplossingen bedraagt de blanco intensiteit tussen 0.3 en 0.76% van de initiële intensiteit, terwijl deze bij de MeHg⁺ oplossingen gelegen is tussen 5 en 15% van de initiële intensiteit. De memory effecten zijn dus ongeveer een factor 10 hoger bij de MeHg⁺ oplossingen dan bij de Hg²⁺ oplossingen. Bij gebruik van 2% HNO₃ + 1 % HCl + 0.009 mM KBrO₃ als medium zijn de memory effecten het laagst.

Dit experiment werd herhaald op een lager concentratieniveau voor de Hg²⁺ en MeHg⁺ oplossing (2.5 µg/l Hg) en met 2% HNO₃ + 1 % HCl + 0.009 mM KBrO₃ als medium. Deze resultaten zijn weergegeven in Figuur 15 en bevestigen voorgaande bevindingen.

Deze resultaten tonen aan dat de nodige aandacht moet besteed worden aan mogelijke memory effecten bij bepaling van Hg met ICP-MS. Het is noodzakelijk om in de spoeloplossing 1% HCl + 0,009 mM KBrO₃ of 1% HCl + 2 mg/l Au toe te voegen om memory effecten te minimaliseren.



Figuur 15 Intensiteiten van opeenvolgende blanco metingen na meting van een 2,5 µg/l Hg^{2+} en MeHg^+ oplossing (medium: 2% HNO_3 , 1% HCl en 0.009 mM KBrO_3)

3.5. BESLUIT

Op basis van de resultaten van deze dataset kunnen volgende bevindingen geformuleerd worden:

- De ICP-MS methode laat toe om 4 massa's van Hg te meten nl. ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{201}Hg en ^{202}Hg . In geval van aanwezigheid van W in de monsters wordt geopteerd voor ^{201}Hg omdat deze massa nagenoeg niet wordt beïnvloed door wolframoxide;
- De ICP-MS methode is voldoende gevoelig om Hg te bepalen (in een 10x verdund monster);
- De bekomen rendementen van de synthetische Hg^{2+} oplossingen geconserveerd in 2% HNO_3 /1% HCl en 2 mg/l Au liggen tussen 90 en 111% en blijven stabiel in functie van de tijd;
- De bekomen meetspreiding van de synthetische monsters (metingen in 3-voud) ligt voor de meeste monsters beneden de 5%. Echter bij de ICP-MS metingen, onafhankelijk van de toegepaste conservering, bedraagt de gemiddelde %RSD $\pm 3\%$, terwijl deze bij de CV-AFS metingen gelegen is bij $\pm 1\%$.
- Bij de bepaling van Hg met ICP-MS dient de nodige aandacht besteed te worden aan memory effecten. Het is noodzakelijk om in de spoeloplossing 1% HCl + 0,009 mM KBrO_3 of 1% HCl + 2 mg/l Au toe te voegen om memory effecten te minimaliseren. Tijdens de validatie dient nagegaan te worden vanaf welke gemeten Hg concentratie carry-over optreedt.

HOOFDSTUK 4. VERGELIJKENDE ANALYSEN VAN DIVERSE MATRIXTYPES MET ICP-MS EN KOUDE DAMP-AAS/AFS

4.1. INLEIDING

Door VMM werden diverse watermatrices bemonsterd: 10 drinkwaters (DW), 10 grondwaters (GW), 10 oppervlaktewaters voor de opgeloste fractie (OW opg), 10 oppervlaktewaters voor totale fractie (OW) en 10 afvalwaters (AW).

Daarnaast werden door VITO van 10 vaste afvalmonsters eluaten aangemaakt. Volgende matrices werden hiervoor geselecteerd:

- Eluaat 1 Spoorwegballast
- Eluaat 2 Shredder
- Eluaat 3 Bodem (zandleem)
- Eluaat 4 Bodem (zandleem)
- Eluaat 5 Bouwafval – metselwerk
- Eluaat 6 Zeefzand
- Eluaat 7 Ketelas
- Eluaat 8 Papierslib
- Eluaat 9 Zinkassen gemengd met zand/baksteen)
- Eluaat 10 Bodemas

De aanmaak van de diverse monsters werd uitgevoerd door VITO.

Alle matrices (met uitzondering van de eluaten) werden door beide laboratoria geanalyseerd met ICP-MS en met de referentiemethode CV-AAS/AFS.

4.2. CONSERVERING EN AANMAAK VAN DE VERSCHILLENDE ANALYSEMONSTERS

Voor de ICP-MS analyses werden alle geselecteerde monsters geconserveerd met 2% HNO_3 suprapur en 2 mg/l Au (vertrekkende vanuit een 1000 mg/l Au standaard in 10% HCl).

Voor de CV-AAS/AFS analyses werden alle geselecteerde monsters geconserveerd met 1% HCl. Elk monster werd gedopeerd met Hg. De monsters werden binnen 24 uur na aanmaak gestabiliseerd met een KBr/KBrO_3 oplossing (4% BrCl) door labo 1 en labo 2 zelf.

In geval van drink-, grond-, oppervlaktewater (opgeloste fractie) en eluaten werd er opgelost Hg (Hg^{2+}) toegevoegd zodanig dat de eindconcentratie 0.5 $\mu\text{g/l}$ Hg bedroeg. Monsters 1, 3 en 5 van de matrices drink-, grond- en oppervlaktewater (opgeloste fractie) werden gedopeerd met monomethylkwik (MeHg^+) zodanig dat de eindconcentratie theoretisch 0.5 $\mu\text{g/l}$ Hg bedroeg. De matrices oppervlakte- (totale fractie) en afvalwater tenslotte werden gedopeerd met opgelost kwik met een eindconcentratie van 1 $\mu\text{g/l}$.

4.3. METING VAN DE MONSTERS MET ICP-MS EN CV-AAS/AFS

De monsters werden geanalyseerd door de beide laboratoria op dag 0, dag 7 en dag 30 met ICP-MS enerzijds en met de referentiemethode CV-AAS/AFS anderzijds.

Voor de matrices drink-, grond-, oppervlaktewater (opgeloste fractie) en eluaten werden de monsters gemeten zonder bijkomende ontsluiting.

Van matrices oppervlakte- (totale fractie) en afvalwater werd voorafgaandelijk aan de ICP-MS meting 25 ml monster onderworpen aan een aqua regia ontsluiting conform WAC/III/B/002 met een verwarmbare destructieblok gedurende 2 uur bij 105°C waarna de monsters werden aangelengd tot 50 ml met ultrapuur water.

Bij uitvoering van de CV-AAS/AFS methode werd telkens BrCl reagens gebruikt als conservering en stabilisering. Voor de oppervlakte- en afvalwaters werd door labo 1 gedestruëerd bij 60°C gedurende 2 uur. Bij labo 2 stonden de monsters 24 uur bij kamertemperatuur voorafgaandelijk aan de analyse.

4.3.1. METING VAN DE DIVERSE WATERMONSTERS DOOR LABO 1

De gebruikte ICP-MS methode is beschreven in paragraaf 2.3. Bijkomend kan nog volgende info worden meegegeven:

- Alle monsters werden voorafgaandelijk aan de ICP-MS analyse gefiltreerd over een (wegwerpbaar) membraanfilter van 0.45 µm.
- De drink-, grond-, oppervlaktewaters (opgeloste fractie) en eluaten werden onverdund gemeten. Na digestie werden de oppervlaktewaters 5 keer en de afvalwaters 10 keer verdund gemeten, in totaliteit (incl. digestie) dus 10 keer en 20 keer verdund, respectievelijk. Alle verdunningen worden automatisch uitgevoerd door de ESI Prep-Fast monsterwisselaar in dezelfde zuurmatrix als de te meten monsters.

De meting met de referentiemethode (CV-AFS) is beschreven in paragraaf 2.1.

4.3.2. METING VAN DE DIVERSE WATERMONSTERS DOOR LABO 2

De gebruikte ICP-MS methode is beschreven in paragraaf 2.4. Bijkomend kan nog volgende info worden meegegeven:

- Voor de bepaling van opgelost Hg werden de drink-, grond- en oppervlaktewaters (opgelost) gemeten in een 5-voudige verdunning. Voor de bepaling van de totaal gehalten aan Hg werden de oppervlakte- en de afvalwaters na digestie gemeten resp. in een 2.5-voudige en 5-voudige verdunning, in totaliteit (incl. digestie) dus resp. 5 keer en 10 keer verdund. Alle verdunningen worden automatisch uitgevoerd door de ESI Prep-Fast monsterwisselaar in dezelfde zuurmatrix als de te meten monsters.

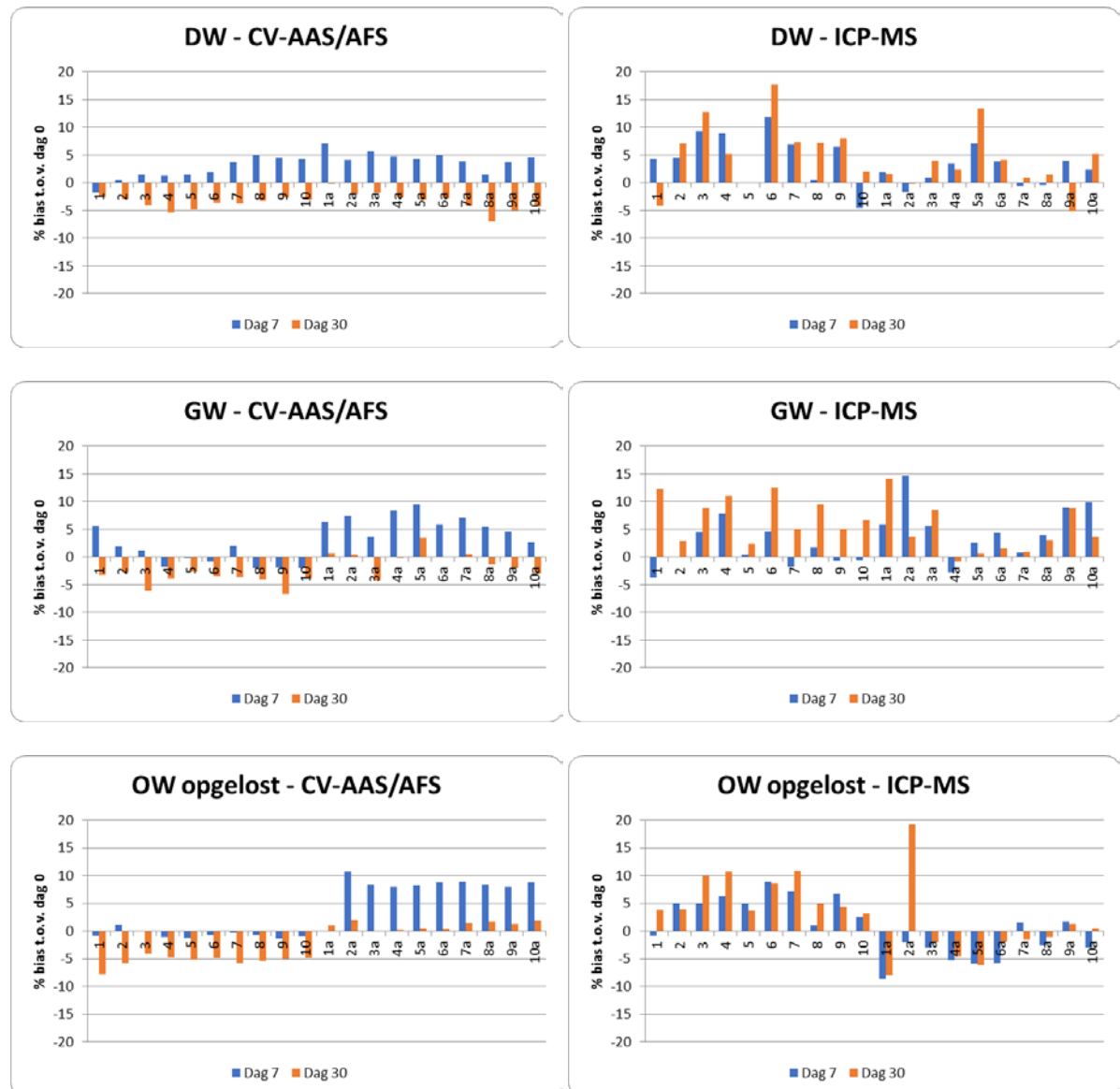
De meting met de referentiemethode (CV-AAS) is beschreven in paragraaf 2.2.

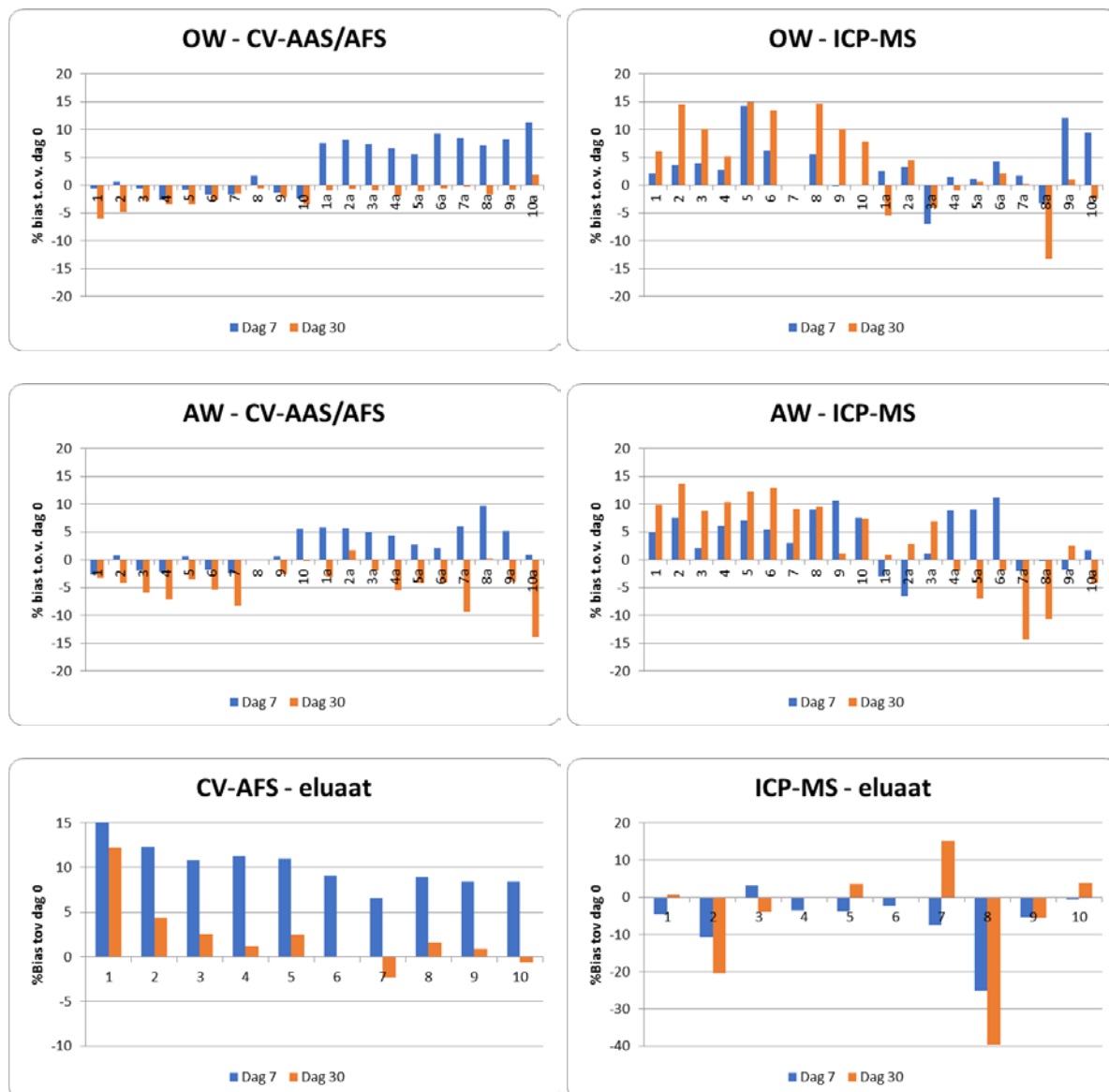
4.4. ANALYSERESULTATEN VAN DE VERGELIJKENDE METINGEN

4.4.1. EVALUATIE VAN DE STABILITEIT VAN DE GEMETEN MONSTERS

Om de stabiliteit van Hg in de gemeten monsters op te volgen werd de % afwijking berekend van de gemeten Hg resultaten op dag 7 en dag 30 t.o.v. deze van dag 0. Dit werd uitgevoerd enerzijds voor de referentiemethode en anderzijds voor de ICP-MS methode. De resultaten van beide laboratoria werden gebundeld. In Figuur 16 zijn per matrix en per methode deze % afwijkingen weergegeven.

Matrices drink-, grond-, oppervlaktewater (opgelost en totale fractie) en afvalwater: Uit de bekomen resultaten kan afgeleid worden dat de % afwijking van dag 7 en dag 30 t.o.v. dag 0 beperkt is en dat de waargenomen afwijkingen eerder kunnen toegeschreven worden aan de meetspreiding van de techniek (oa. kalibratie). Alle data in rekening gebracht wordt voor de CV-AAS/AFS techniek een gemiddelde % bias bekomen van 0.17% met een standaard deviatie van 4.5%. Bij de ICP-MS methode bedraagt deze gemiddeld % bias 3.62% met een standaard deviatie van 5.8%. Uit deze resultaten kan afgeleid worden dat voor deze dataset een conservering met 2% HNO₃ en 2 mg/l Au en gemeten met ICP-MS resulteert in vergelijkbare stabiele resultaten met de CV-AAS/AFS methode met BrCl conservering.





Figuur 16 %Bias van de gemeten Hg resultaten op dag 7 en dag 30 t.o.v. dag 0 met de referentiemethode (links) en de ICP-MS methode (rechts)

Matrix eluaat: Uit de bekomen resultaten met ICP-MS kan afgeleid worden dat met uitzondering van eluaat 2 en 8 de % afwijking van dag 7 en dag 30 t.o.v. dag 0 beperkt is en dat de waargenomen afwijkingen kunnen toegeschreven worden aan de meetspreiding van de techniek. Voor de CV-AAS/AFS techniek wordt een gemiddelde % bias bekomen van 6.3% met een standaard deviatie van 6.0%, voornamelijk toe te schrijven aan de kalibratie. Bij de ICP-MS methode bedraagt deze gemiddelde % bias -0.68% met een standaard deviatie van 5.5%.

Voor eluaat 2 en 8 stellen we duidelijk verschillen vast tussen de CV-AFS methode en de ICP-MS methode. Bij de CV-AFS methode wordt een vergelijkbare bias bekomen als voor de andere eluaten. Bij de ICP-MS methode stellen we vast dat voor beide eluaten de aanwezige Hg niet stabiel blijft en degradeert in functie van de tijd.

Uit deze resultaten kan afgeleid worden dat voor deze dataset, met uitzondering van eluaat 2 en 8, een conservering met 2% HNO₃ en 2 mg/l Au en gemeten met ICP-MS resulteert in vergelijkbare

stabiele resultaten met de CV-AAS/AFS methode met BrCl conservering. Bij eluaat 2 en 8 is voor de ICP-MS methode de toegepaste conservering onvoldoende. Bijkomende metingen zijn uitgevoerd en beschreven in § 4.5.3 op pagina 26.

4.4.2. EVALUATIE VAN DE GEVOELIGHEID VAN DE GEMETEN MONSTERS

De gevoeligheid en de juistheid van de methode werd geëvalueerd door meting van het LOQ en het LCS monster, zoals beschreven in WAC/III/B/014 (versie MB2017). In functie van het matrixtype werd de samenstelling van beide monsters aangepast.

De resultaten bekomen door labo 1 zijn weergegeven in Tabel 5. Hierbij dient opgemerkt te worden dat drink-, grond-, oppervlaktewater (opgelost) en eluaten onverdund zijn geanalyseerd, terwijl het oppervlaktewater (totaal) in een 10-voudige verdunning is gemeten en afvalwater in een 20-voudige verdunning.

Tabel 5 Resultaten LOQ en LCS voor Hg (n=6) i.f. v.de diverse matrices (labo 1)

	DW*	GW*	OW opgelost*	OW totaal**	AW***	Eluaat*
Conc. LOQ monster	0.1 µg/l	0.1 µg/l	0.1 µg/l	0.1 µg/l	0.1 µg/l	0.1 µg/l
LOQ = 6*stdev	0.025	0.040	0.046	0.143	0.264	0.027
Eis LOQ	0.4	0.3	0.15	0.15	0.15	0.5
Evaluatie	OK	OK	OK	OK	NOK	OK
Conc. LCS monster	0.3 µg/l	0.3 µg/l	0.3 µg/l	0.3 µg/l	0.3 µg/l	0.3 µg/l
% Bias LCS	-7.9 %	-0.3%	-1.5%	10.3%	25.4%	-3.9%
Eis % biasLCS	± 20%	± 20%	± 20%	± 20%	± 20%	± 20%
Evaluatie	OK	OK	OK	OK	NOK	OK

*onverdund gemeten, **gemeten in een 10x verdunning; ***gemeten in een 20x verdunning

De bekomen data tonen aan dat onder de ICP-MS meetcondities van labo 1 in een 20-voudige verdunning, niet kan voldaan worden aan de vooropgestelde eisen voor het LOQ en het LCS monster in afvalwater.

De resultaten bekomen voor het LOQ en LCS monster (matrix AW) door labo 2, zijn weergegeven in Tabel 6. Deze metingen werden uitgevoerd in een 10-voudige verdunning en voldoen aan de vooropgesteld eisen.

Tabel 6 Resultaten LOQ en LCS voor Hg (n=6) voor de matrix afvalwater (labo 2)

	AW*
Conc. LOQ monster	0.1 µg/l
LOQ = 6*stdev	0.048
Eis LOQ	0.15
Evaluatie	OK
Conc. LCS monster	0.3 µg/l
% Bias LCS	-5.5 %
Eis % biasLCS	± 20%
Evaluatie	OK

*gemeten in een 10x verdunning

4.4.3. EVALUATIE VAN DE MEETSPREIDING VAN DE GEMETEN MONSTERS

Bij elke meetreeks werd per matrix een monster in duplo geanalyseerd, zowel voor de metingen met ICP-MS als de metingen met CV-AFS (metingen uitgevoerd door labo 1). De meetspreiding (CV_R) van deze duplo analyses werd per matrixtype geëvalueerd en is weergegeven in Tabel 7. Voor de beide technieken voldoet de bekomen meetspreiding en is deze gelegen beneden 5%, niettegenstaande wordt een lagere meetspreiding bekomen voor de CV-AFS techniek in vergelijking met de ICP-MS techniek.

Tabel 7 Duplo analyseresultaten voor Hg (labo 1)

Matrix	N	CV-AFS CV_R in %	ICP-MS CV_R in %
Drink-, grond- en oppervlaktewater (opgelost)	9	1.15	3.06
Oppervlakte- en afvalwater	6	1.12	2.64
Eluaat	3	0.58	1.36

Opm. Bij OW en AW werden de monsters gemeten in verdunning 10 en 20x, respectievelijk.

4.5. VERGELIJKING REFERENTIEMETHODE (CV-AAS/AFS) MET DE ICP-MS METHODE

4.5.1. MATRICES DRINK-, GROND- EN OPPERVLAKEWATER (OPGELOSTE FRACTIE)

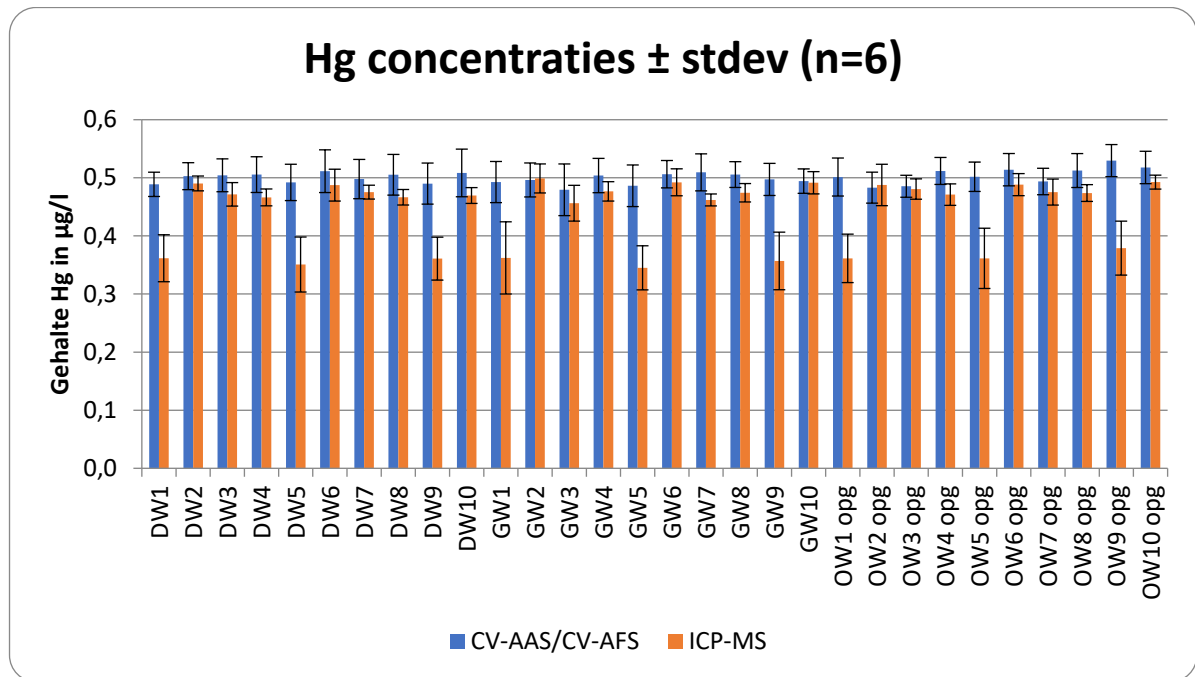
Voor de vergelijkende Hg metingen van de diverse matrices werd voor de evaluatie alle resultaten van de opgeloste Hg (drink-, grond- en oppervlaktewater (opgeloste fractie) gebundeld, en alle resultaten van de totaal Hg (oppervlaktewater (totale fractie) en afvalwater). Zoals reeds besproken in §4.4.1 blijven de Hg concentraties stabiel in functie van de tijd. Bijgevolg zijn per monster 3 resultaten (dag 0, dag 7, dag 30) beschikbaar en dit van 2 laboratoria, resulterend in 6 meetresultaten per monster. Van deze meetresultaten werd per monster en per meettechniek het gemiddelde en de standaarddeviatie berekend.

Voor de opgeloste Hg metingen zijn de resultaten weergegeven in Figuur 17. Voor de CV-AAS/AFS techniek wordt voor alle monsters de dopering van 0.5 $\mu\text{g/l}$ Hg goed teruggevonden (gemiddeld rendement van 100%) met vergelijkbare meetspreidingen voor alle monsters (gemiddelde RSD van $\pm 6\%$).

Voor de ICP-MS resultaten is er een differentiatie tussen de verschillende monsters. Voor de monsters 2, 3, 4, 6, 7, 8 en 10 van de matrices DW, GW en OW (opgelost) wordt de gedopeerde waarde van 0.5 $\mu\text{g/l}$ Hg goed teruggevonden (gemiddeld rendement van 95%) met vergelijkbare meetspreidingen voor alle monsters (gemiddelde RSD van $\pm 4\%$). Daarentegen voor de monsters 1, 5 en 9 van de matrices DW, GW en OW (opgelost) liggen de bekomen waarden systematisch lager. Voor deze monsters ligt het rendement op 72% met een spreiding van $\pm 13\%$. Deze monsters werden gedopeerd met MeHg^+ en niet met opgelost Hg zoals bij de andere watermonsters.

Tijdens de ICP-MS metingen werd eveneens een controlestandaard van MeHg^+ op het niveau van 0.5 $\mu\text{g/l}$ Hg en in een medium van 2% HNO_3 en 2 mg/l Au gemeten. Het bekomen rendement ($n=9$) bedroeg $66\% \pm 5.8\%$. Uit deze gegevens valt af te leiden dat de gevoeligheid voor MeHg^+ is verlaagd met een vergelijkbare factor en de onderschatting toe te schrijven is aan de ICP-MS meting en niet aan de instabiliteit van de monsters.

Daarenboven werden bij de ICP-MS meting tekens 3 replicates gemeten. De resultaten tonen aan dat bij meting van Hg^{2+} oplossingen de meetspreiding van de replicates zich situeert rond 2-3%, terwijl bij meting van MeHg^+ oplossingen deze gelegen is bij $\pm 15\%$.



Figuur 17 Vergelijkende Hg concentraties per monster met bijhorende standaarddeviatie (n=6) voor de matrices drink-, grond- en oppervlaktewater (opgeloste fractie)

Bij de validatiestudie (§3.2 op pagina 7) werd bij de synthetische monsters gedopeerd met MeHg⁺ naast 2% HNO₃ en 2 mg/l Au ook 1% HCl toegevoegd. Dit resulteerde in rendementen boven de 90%. Bijkomend werd ook vastgesteld dat de replicate metingen van de MeHg⁺ oplossingen vergelijkbaar zijn met deze van de Hg²⁺ oplossingen en gelegen zijn bij $\pm$ 2-3%.

In de literatuur werd door Van Hoecke *et al.*¹ beschreven dat voor bepaling van Hg met ICP-MS de monsters werden geconserveerd en gestabiliseerd met 0.009mM KBrO₃ in 1% (v/v) HNO₃ and 1% (v/v) HCl. Bij aanwezigheid van MeHg⁺ blijkt dat voor de ICP-MS metingen een meer oxiderende medium noodzakelijk is (dan uitsluitend HNO₃) om Hg te kunnen bepalen.

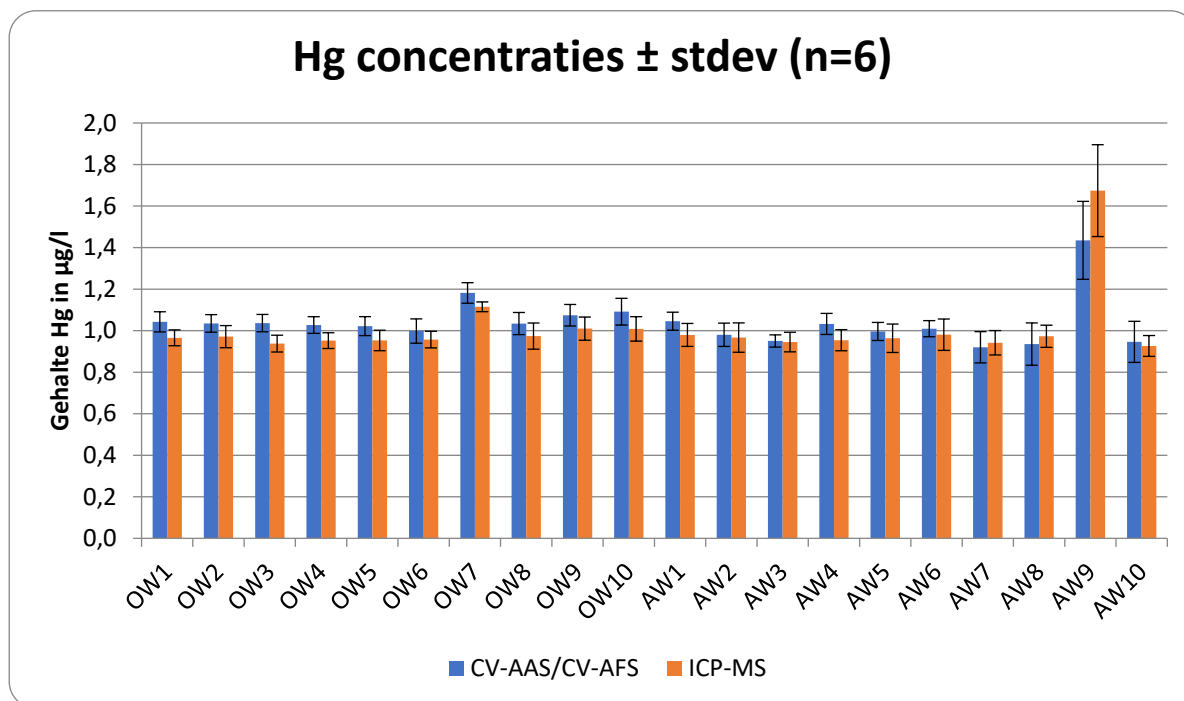
In Tabel 8 zijn de resultaten weergegeven van oplossingen gedopeerd met Hg²⁺ en MeHg⁺ en een LCS oplossing, telkens met 2 verschillende conserveringen, nl. 2% HNO₃+ 1% HCl en 2% HNO₃+ 1% HCl+0,009mM KBrO₃. De oplossingen werden geanalyseerd met ICP-MS. De resultaten tonen aan dat een conservering met 2% HNO₃+ 1% HCl+0,009mM KBrO₃ resulteert in maximale rendementen. Bovendien is de spreiding van de replicates bij de ICP-MS metingen dan gedaald tot 2-4%.

Tabel 8 Evaluatie diverse conserveringen van Hg²⁺, MeHg⁺ en LCS oplossingen

		LCS (µg/l)	MeHg ⁺ (µg/l)	% RSD replicates MeHg ⁺	Hg ²⁺ (µg/l)
	Theoretische waarde	0,300	0,500		0,500
ICP-MS	2% HNO ₃ + 1% HCl	0,276	0,368	7-17%	0,479
ICP-MS	2% HNO ₃ + 1% HCl+0,009mM KBrO ₃	0,297	0,494	2-4%	0,499

4.5.2. MATRICES OPPERVAKTEWATER (TOTALE FRACTIE) EN AFVALWATER

De totaal Hg resultaten (na digestie) voor de matrices oppervlakte- en afvalwater zijn weergegeven in Figuur 18. Voor beide analysetechnieken (CV-AAS/AFS en ICP-MS) worden vergelijkbare meetresultaten bekomen. In de monsters OW7 en AW 9 is een fractie Hg aanwezig in het oorspronkelijke monsters en dit wordt bevestigd door de resultaten van beide meettechnieken. Indien deze monsters buiten beschouwing worden gelaten, kan besloten worden dat voor alle monsters de dopering van 1 µg/l Hg goed wordt teruggevonden (gemiddeld rendement van 101% voor CV-AAS/AFS en 96% voor ICP-MS) met vergelijkbare meetspreidingen voor alle monsters (gemiddelde RSD van ± 6% voor beide technieken).

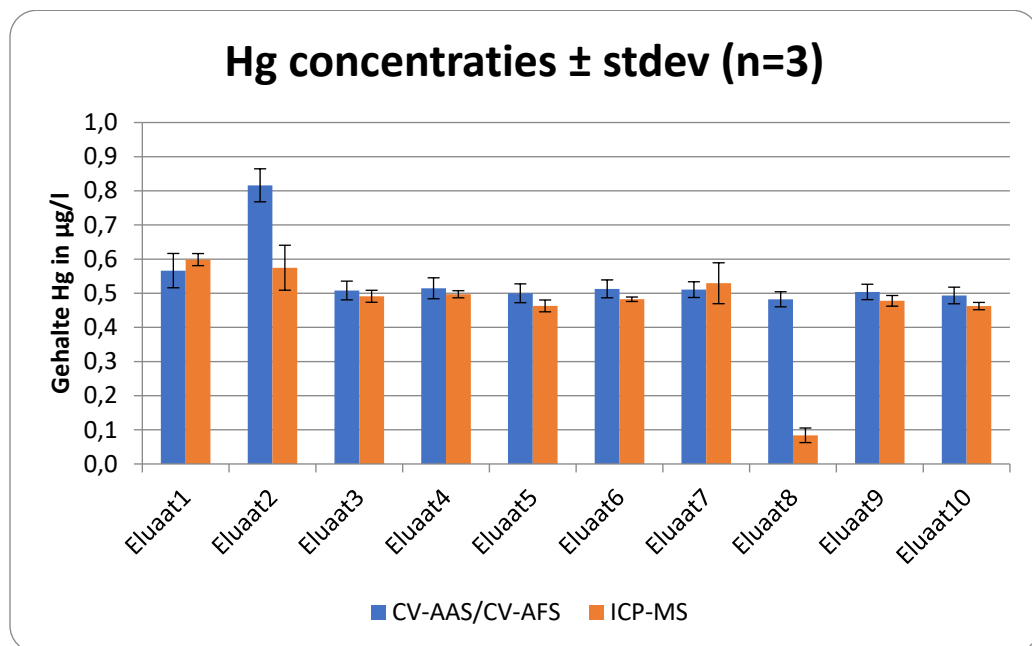


Figuur 18 Vergelijkende Hg concentraties per monster met bijhorende standaarddeviatie (n=6) voor de matrices oppervlaktewater (totale fractie) en afvalwater

4.5.3. MATRIX ELUAAT

De opgeloste Hg resultaten voor de matrix eluaat zijn weergegeven in Figuur 19. Voor de eluaten 3, 4, 5, 6, 7, 9 en 10 wordt de gedopeerde waarde van 0.5 µg/l Hg goed teruggevonden (gemiddeld rendement van 101% voor CV-AAS/AFS en 97% voor ICP-MS) met vergelijkbare meetspreidingen voor alle monsters (gemiddelde RSD van ± 5% en ±4%, respectievelijk). Voor eluaat 1 wordt gemiddeld 0.58 µg/l gemeten, en dit wordt bevestigd door beide technieken.

Voor eluaat 2 en eluaat 8 worden er verschillen waargenomen in de resultaten van de CV-AFS methode en de ICP-MS methode. In Tabel 9 zijn de individuele resultaten opgenomen. Bij beide eluaten stellen we vast dat de Hg resultaten geconserveerd met BrCl reagens en gemeten met CV-AFS stabiel blijven in functie van de tijd met een spreiding van 5 à 6%. Bij de ICP-MS methode daarentegen daalt het Hg gehalte in functie van de tijd en blijft de Hg niet stabiel in oplossing. Bij eluaat 8 blijft zelfs maar een kleine fractie over na 30 dagen. De conservering en stabilisatie met 2% HNO₃ en 2 mg/l Au voldoet niet voor deze monsters. Bijkomende metingen met ICP-MS werden uitgevoerd op eluaat 8.



Figuur 19 Vergelijkende Hg concentraties per monster met bijhorende standaarddeviatie (n=6) voor de matrix eluaat

Tabel 9 Hg resultaten bekomen met CV-AFS en ICP-MS voor eluaat 2 en 8 ifv tijd

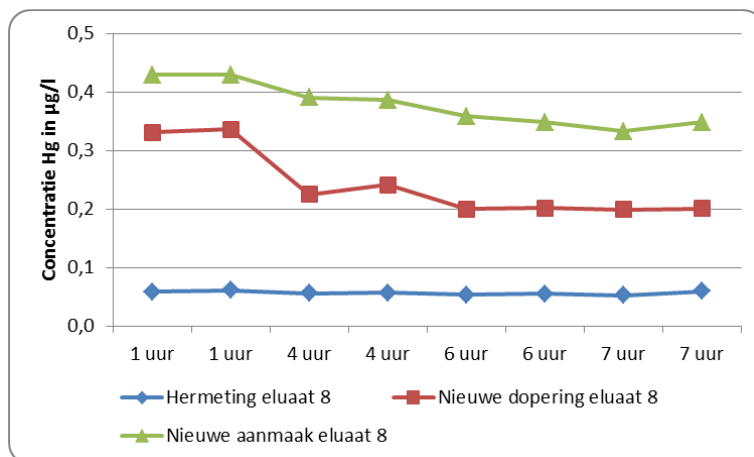
	Techniek	Dag 0 (µg/l)	Dag 7 (µg/l)	Dag 30 (µg/l)	Gemiddelde (µg/l)	% RSD
Eluaat 2	CV-AFS	0.773	0.868	0.807	0.816	5.9
	ICP-MS	0.642	0.572	0.510	0.575	11
Eluaat 8	CV-AFS	0.466	0.507	0.474	0.482	4.6
	ICP-MS	0.107	0.080	0.065	0.084	25

Volgende bijkomende ICP-MS metingen werden uitgevoerd op eluaat 8:

- Hermeting: Het gedopeerd eluaat 8 (medium 2% HNO₃ en 2 mg/l Au) werd na 43 dagen hermeten
- Nieuwe dopering: Hetzelfde eluaat 8 werd opnieuw geaddedeerd met 0.5 µg/l opgelost Hg en na ± 1 uur 1^{ste} meting met ICP-MS
- Nieuwe aanmaak: Nieuw deelmonster van niet geconserveerd eluaat 8 genomen, geconserveerd met 2% HNO₃ en 2 mg/l Au, na 16 uur gedopeerd met 0.5 µg/l opgelost Hg, en na ± 1 uur 1^{ste} meting met ICP-MS

Verdeeld over een tijdsduur van 7 uur werden de 3 oplossingen in functie van de tijd gemeten om alzo mogelijke degradatie op te volgen (zie Figuur 20).

Hermeting van eluaat 8 bevestigt de instabiliteit van dit monster voor Hg, uiteindelijk resulterend in een stabiele waarde ± 0.056 µg/l. Nieuwe dopering aan hetzelfde eluaat 8, alsook de aanmaak van een nieuw gedopeerd eluaat 8 toont aan dat op zeer korte tijd de aanwezige Hg verdwijnt. De conservering in 2% HNO₃ en 2 mg/l Au volstaat niet voor dit monstertype.



Figuur 20 Bijkomende metingen eluaat 8 in functie van de tijd

Vermits bij de metingen met CV-AFS het wel mogelijk is om Hg stabiel in oplossing te houden, dient verder gekeken te worden naar de conservering. Bij de metingen met CV-AFS werden de eluaten geconserveerd met 1% HCl, na 16 uur werd Hg geaddeerd en na 2 dagen gestabiliseerd met KBr/BrO₃ oplossing. Bij de ICP-MS metingen daarentegen werd als conserveringszuur 2% HNO₃ en 2 mg/l Au toegevoegd, na 16 uur werd Hg geaddeerd. Gezien we vaststellen dat het aanwezige Hg zeer snel verdwijnt na dopering en dit niet optreedt bij de HCl geconserveerde monsters, kunnen we afleiden dat voor eluaat 2 en 8 de conservering met HCl vermoedelijk noodzakelijk is om het Hg in het eluaat te stabiliseren. Bijkomende metingen zijn wenselijk om deze hypothese te bevestigen.

Bijkomende metingen eluaat 2 en eluaat 8

De Hg resultaten bekomen met eluaat 2 en eluaat 8 voldoen niet aan de vereiste stabiliteit. Vertekkende vanuit het oorspronkelijke materiaal (schredder en papierslib) werd een nieuw eluaat 2 en eluaat 8 aangemaakt. De nieuwe eluaten (2 en 8) werden gedopeerd met 0,5 µg/l Hg²⁺ oplossing en enerzijds geconserveerd met 2% HNO₃ en 1% HCl, en anderzijds met 2% HNO₃, 1% HCl en 0,009 mM KBrO₃. Vervolgens werden ze geanalyseerd met ICP-MS. In Tabel 10 is een overzicht gegeven van alle resultaten van eluaat 2 en 8 (1^{ste} en 2^{de} aanmaak) voor de parameter Hg. De resultaten geven aan dat conservering/stabilisering in een medium van 2% HNO₃ en 1% HCl, met toevoeging van 2 mg/l Au of 0,009 mM KBrO₃ aangewezen is om Hg stabiel in oplossing te houden.

Tabel 10 Overzicht Hg resultaten voor eluaat 2 en eluaat 8

	Conservering	Eluaat 2 (µg/l)	Eluaat 8 (µg/l)
CV-AFS - 1 ^{ste} eluaat	1%HCl, 4% BrCl	0,816	0,482
ICP-MS - 1 ^{ste} eluaat	2% HNO ₃ + 2mg/l Au	0,575	0,084
ICP-MS -2 ^{de} eluaat	2% HNO ₃ + 1% HCl	0,435/0,443	0,400/0,408
ICP-MS -2 ^{de} eluaat	2% HNO ₃ + 1% HCl+0,009mM KBrO ₃	0,549/0,569	0,418/0,422

4.6. BESLUIT

Uit de resultaten van de vergelijkende analyses met CV-AAS/AFS en ICP-MS met de bijhorende conservering en stabilisatie (1% HCl/4% BrCl en 2% HNO₃ + 2 mg/l Au, respectievelijk) kunnen volgende bevindingen geformuleerd worden:

- **Stabiliteit:** Voor de matrices drink-, grond-, oppervlakte- (opgeloste en totale fractie) en afvalwater blijft de gedopeerde Hg stabiel aanwezig voor beide conserveringen en meettechnieken. Voor de matrix eluaat werd voor 2 monsters vastgesteld dat de aanwezige Hg niet stabiel bleef in functie van de tijd bij conservering met 2% HNO₃ + 2 mg/l Au en meting met ICP-MS. Bijkomende metingen geven aan dat conservering/stabilisering in een medium van 2% HNO₃ en 1% HCl, met toevoeging van 2 mg/l Au of 0.009 mM KBrO₃ aangewezen is om Hg stabiel in oplossing te houden.
- **Gevoeligheid.** Het LOQ monster werd meermaals geanalyseerd met ICP-MS om een beeld te krijgen van de gevoeligheid van het meetsysteem. Uit de bekomen data kan afgeleid worden dat tot een 10-voudige verdunning van het monster de vereiste gevoeligheid kan worden bekomen. ICP-MS metingen van een 20-voudige verdunning van het monster (voor afvalwater) kunnen mogelijks niet meer voldoen aan de vooropgestelde eisen voor het LOQ en het LCS monster.
- **Meetspreiding.** Voor de beide technieken voldoet voor alle matrices de bekomen meetspreiding en is deze gelegen beneden 5%, niettegenstaande wordt een lagere meetspreiding bekomen voor de CV-AFS techniek in vergelijking met de ICP-MS techniek.
- **Vergelijkende analyses met CV-AAS/AFS en ICP-MS.** In grote lijnen worden vergelijkende data bekomen tussen de beide technieken CV-AAS/AFS en ICP-MS met de bijhorende conservering en stabilisatie (1% HCl/4% BrCl en 2% HNO₃ + 2 mg/l Au, respectievelijk). Niettegenstaande werden er 2 afwijkingen vastgesteld bij de ICP-MS metingen: enerzijds bij aanwezigheid van MeHg⁺ (bij monsters zonder digestie) werd een onderschatting van de werkelijke waarde bekomen indien geconserveerd met 2% HNO₃ + 2 mg/l Au; anderzijds werden bij 2 eluaat monsters problemen vastgesteld met de stabiliteit van de aanwezige Hg. Bijkomende metingen op oplossingen gedopeerd met MeHg⁺ en op eluaten tonen aan dat een conservering met 2% HNO₃ + 1% HCl + 0,009mM KBrO₃ noodzakelijk is om maximale rendementen te bekomen. Bovendien is de spreiding van de replicates bij de ICP-MS metingen dan gedaald van 7-17% naar 2-4%.

HOOFDSTUK 5. BESLUIT

Bij de bepaling van Hg in waterige oplossingen met ICP-MS dient bijzondere aandacht besteed te worden aan conservering/stabiliteit enerzijds en uitspoelen/memory effecten en verschil in species sensitiviteit bij de ICP-MS meting anderzijds.

In verschillende normmethoden en de literatuur zijn deze aspecten aangekaart en beschreven. In onderstaande paragrafen zijn de belangrijkste punten toegelicht.

US EPA 6020 B : If mercury is to be analyzed, the digestion procedure must use mixed nitric and hydrochloric acids through all steps of the digestion. Mercury will be lost if the sample is digested when hydrochloric acid is not present. If it has not already been added to the sample as a preservative, Au should be added to give a final concentration of 2 mg/L (use 2.0 mL of gold preservative stock (Sec. 7.20.11) per 100 mL of sample) to preserve the mercury and to prevent it from plating out in the sample introduction system.

US EPA 1631 : BrCl-oxidizable mercury forms and species includes, but is not limited to, Hg(II), Hg(0), strongly organo-complexed Hg(II) compounds, adsorbed particulate Hg, and several tested covalently bound organo-mercurials (e.g., CH₃HgCl, (CH₃)₂Hg, and C₆H₅HgOOCCH₃).

Bromine monochloride (BrCl)—In a fume hood, dissolve 27 g of reagent grade KBr in 2.5 L of low-Hg HCl. Place a clean magnetic stir bar in the bottle and stir for approximately 1 h in the fume hood. Slowly add 38 g reagent grade KBrO₃ to the acid while stirring. When all of the KBrO₃ has been added, the solution color should change from yellow to red to orange. Loosely cap the bottle, and allow to stir another hour before tightening the lid.

Preservation—Samples are preserved by adding either 5 mL/L of pretested 12N HCl or 5 mL/L BrCl solution to the sample bottle. Preserved samples are stable for up to 90 days of the date of collection.

Samples that are acid-preserved may lose Hg to coagulated organic materials in the water or condensed on the walls (Reference 16.16). The best approach is to add BrCl directly to the sample bottle at least 24 hours before analysis.

Van Hoecke et al.¹ : The first experiment carried out to avoid Hg memory effects made use of 200 µg/l KIO₃, 200 µg/l K₂CrO₄, 1% H₂O₂ in 1% HNO₃ and a mixture of KBr and KBrO₃ at 0.46 mMeach. All of these oxidizing solutions, except for the KBr/KBrO₃ mixture, were unable to remove Hg from the introduction system. The KIO₃, K₂CrO₄ and H₂O₂ solutions did not result in any improvement in comparison to the 1% HNO₃ solution. As a result, 202Hg⁺ intensities remained high during the rinsing procedure, up to 30 000 counts/s after 15 minutes of rinsing, which is obviously unacceptable.

Similar outcomes were found for 0.09 mM KBr–KBrO₃, 0.09 mM KBrO₃ and 0.009 mM KBrO₃ solutions in 1% HCl. After three minutes of rinsing, the Hg intensity decreased to values below 1000 counts/s.

It was expected that Hg standards prepared in a medium that could stabilize Hg would also prevent Hg accumulation in the introduction system during measurement and vice versa. The KBrO₃ solutions in 1% HCl also turned out to be able to stabilize Hg standards of 0.75–6 µg/l for at least one week.

Om te kunnen voldoen aan bovenstaande voorwaarden wordt volgend voorstel voor **conservering/stabilisering bij de bepaling van Hg met ICP-MS** voorgesteld:

- Matrix: drink-, grond- en oppervlaktewater en eluaten voor de bepaling van opgelost Hg
 - o Conservering: met HNO₃ tot pH 1-2
 - o Stabilisering in labo: met 1% HCl + 0,009 mM KBrO₃ of 1% HCl + 2 mg/l Au
 - o Bij de ICP-MS meting - toevoeging van 1% HCl + 0,009 mM KBrO₃ of 1% HCl + 2 mg/l Au in spoelvoestof (memory effecten)
- Matrix: oppervlakte- en afvalwater voor de bepaling van totaal Hg
 - o Conservering: met HNO₃ tot pH 1-2
 - o Stabilisering in labo: met 1% HCl + 0,009 mM KBrO₃ of 1% HCl + 2 mg/l Au
 - o Digestie met aqua regia of HNO₃
 - o Bij de ICP-MS meting - toevoeging van 1% HCl + 0,009 mM KBrO₃ of 1% HCl + 2 mg/l Au in spoelvoestof (memory effecten)

Bij toepassing van ICP-MS dient slechts 1 monster te worden voorzien voor de bepaling van de elementen, inclusief Hg.

Bij **bepaling van Hg met CV-AAS of CV-AFS** is volgende conservering/stabilisering nog steeds van toepassing:

- Matrix: drink-, grond- en oppervlaktewater en eluaten voor de bepaling van opgelost Hg
 - o Conservering: met HNO₃ of HCl tot pH 1-2
 - o Stabilisering in labo: met min. 2% BrCl binnen 48 uur na monsternamen
- Matrix: oppervlakte- en afvalwater voor de bepaling van totaal Hg
 - o Conservering: met HNO₃ of HCl tot pH 1-2
 - o Stabilisering in labo: met min. 2% BrCl binnen 48 uur na monsternamen
 - o Digestie met
 - aqua regia of HNO₃
 - BrCl, 24 u bij kamertemperatuur of 2 u bij 60°C

Bij toepassing van CV-AAS of CV-AFS dient een afzonderlijk monster te worden voorzien voor de bepaling van Hg.

De conservering/stabilisering met kaliumdichromaat voor de bepaling van Hg zal vanaf Ministerieel Besluit 2019 zowel voor CMA als voor WAC niet meer toegestaan worden.

Belangrijk is dat voorafgaandelijk aan de monsternamen duidelijke afspraken moeten gemaakt worden tussen de monsternemer en het laboratorium. Afhankelijk van de analysemethodiek dient de monsternemer 1 of 2 recipiënten te collecteren voor de bepaling van de elementen en Hg.

Matrix: drink-, grond- en oppervlaktewater en eluaten voor de bepaling van opgelost Hg:

Parameter	Techniek	Conservering	Stabilisatie	Destructie
Hg	ICP-MS	HNO ₃ ⁽¹⁾	1% HCl + 0,009 mM KBrO ₃ of 1% HCl + 2 mg/l Au (< 48 uur na monstername)	-
Hg	CV-AAS/AFS	HNO ₃ of HCl ⁽²⁾	Min. 2% BrCl (< 48 u na monstername)	-

(3) Eén recipiënt voor de bepaling van de elementen én Hg

(4) Afzonderlijk recipiënt voor de bepaling van Hg

Matrix: oppervlakte- en afvalwater voor de bepaling van totaal Hg:

Parameter	Techniek	Conservering	Stabilisatie	Destructie
Hg	ICP-MS	HNO ₃ ⁽¹⁾	1% HCl + 0,009 mM KBrO ₃ of 1% HCl + 2 mg/l Au (< 48 uur na monstername)	• Aqua regia of HNO ₃
Hg	CV-AAS/AFS	HNO ₃ of HCl ⁽²⁾	Min. 2% BrCl (< 48 u na monstername)	• Aqua regia of HNO ₃ • BrCl, KT°, 24u of 60°C, 2u

(3) Eén recipiënt voor de bepaling van de elementen én Hg

(4) Afzonderlijk recipiënt voor de bepaling van Hg

LITERATUURLIJST

¹ K. Van Hoecke, C. Catryb and F. Vanhaecke, *Optimization of sample preparation and a quadrupole ICP-MS measurement protocol for the determination of elemental impurities in pharmaceutical substances in compliance with USP guidelines*, J. Anal. At. Spectrom., 2012, 27, 1909.