

**Faculteit Wetenschappen  
Laboratorium voor Analytische Scheikunde  
Instituut voor Nucleaire Wetenschappen**

---



# **Bepaling van totaal kwik en kwikspecies in milieu- en biologische monsters**

**Ilse Gelaude**

**Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van  
Doctor in de Wetenschappen: Scheikunde**

**Promotor: prof. dr. R. Dams  
Co-promotor: prof. dr. F. Vanhaecke**

**Academiejaar 2002-2003**

---



**Faculteit Wetenschappen  
Laboratorium voor Analytische Scheikunde  
Instituut voor Nucleaire Wetenschappen**

---



# **Bepaling van totaal kwik en kwikspecies in milieu- en biologische monsters**

**Ilse Gelaude**

**Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van  
Doctor in de Wetenschappen: Scheikunde**

**Promotor: prof. dr. R. Dams  
Co-promotor: prof. dr. F. Vanhaecke**

**Academiejaar 2002-2003**

---



---

**Le bon sens est la chose du monde la mieux partagée: car chacun pense en être si bien pourvu, que ceux même qui sont les plus difficiles à contenter en toute autre chose n'ont point coutume d'en désirer plus qu'ils en ont.**

*R. Descartes*

**Of all things, good sense is the most fairly distributed: everyone thinks he is so well supplied with it that even those who are the hardest to satisfy in every other respect never desire more of it than they already have.**

---



## **If I have been able to see further, it was only because I stood on the shoulders of giants.**

### ***I. Newton***

Dankzij de hulp van een groot aantal mensen heb ik dit werk met succes kunnen voltooien.

Mijn promotor, prof. dr. R. Dams wens ik te bedanken voor de gelegenheid die hij mij geboden heeft om de 'kwiktraditie' aan dit labo verder te zetten. Verder wens ik hem te bedanken voor de nuttige raadgevingen en opvolging van dit werk.

Co-promotor, prof. dr. F. Vanhaecke dank ik voor de nuttige tips, raadgevingen en allerhande hulp bij de vooral isotopische aangelegenheden nog voor het woord 'co-promotor' gevallen was. Verder heb ik samen met hem kunnen ondervinden dat over ijs gaan van meer dan één dag, ook best wel spannend is.

Prof. dr. L. Moens wens ik te bedanken voor de logistieke steun en de 'tip' die geleid heeft tot het succesvol voltooien van dit werk.

Dr. R. Cornelis dank ik om de oorsprong van die 'tip' toe te lichten, voor de onbaatzuchtige interesse die ze steeds in dit werk heeft gesteld, de duwtjes in de rug en het gebruik van een aantal faciliteiten.

I would like to thank Prof. Dr. M. Resano for his knowledge and the great number of ideas concerning ETV(-ICPMS).

Verder wens ik een aantal mensen van de VMM te bedanken voor de samenwerking. De heer Ph. D'hondt, afdelingshoofd van Meetnetten en onderzoek, en de heer E. Roekens, coördinator immissie lucht, voor het toevertrouwen van het 'kwikproject' aan dit labo. Hierbij wens ik in het bijzonder mevr. N. Claeys en de heer R. De Lathouwer te bedanken voor alle hulp (zeker te velde) en de aangename samenwerking, alsook de heer F. Vermeersch voor het ophalen en vervangen van de monsters.

Ik dank het LISEC voor het bezorgen van de slibmonsters, alsook BASF.

I would like to thank Mrs. E. Burns-Flett (Canadian Food Inspection Agency) for providing the fish samples.

Een onmisbare schakel in dit werk was ook het administratief en technisch personeel. Hierbij dank ik iedereen die op de één of andere manier bijgedragen heeft tot de totstandkoming van dit werk. Hoewel reeds een aantal jaren op welverdiende rust, wil ik Michèle bedanken voor de overlevering van de kennis van de kwikapparatuur, haar bereidwillendheid, steun en babbel. In het bijzonder dank ik Chantal voor de hulp bij allerhande noodzakelijk papierwerk en de kleine babbel van tijd tot tijd, Roger voor de aangename samenwerking, de perfecte driehoeksverhouding met de Elan 5000 en zijn relateringsvermogen, Marc voor zijn werk in de bemonsteringsapparatuur en opstelling voor de Hg-generator, Maurice voor al het glaswerk in de verschillende opstellingen en het andere, Lucien voor het talrijke sleuren met gasflessen, 101 kleine dingen, steeds met de glimlach en Louis voor de hulp bij het vriesdrogen van de monsters en andere zaken. De drie musketiers, samen met de 'harde kern' van het INW wil ik ook bedanken voor het laatste en leukste kerstfeestje in al die jaren.

De aangename werksfeer was ook te danken aan alle collega-doctorandi. Bureau-nootje Koen wil ik bedanken voor het steeds uit de hoek komen met fijne humor, Cyrille voor de dagelijkse thee en hulp bij wetenschappelijke hoofdbrekers,

---

Veerle voor het delen van wetenschappelijke problemen, maar vooral voor de leuke en interessante gesprekken tijdens de middagpauzes, alsook Emmie voor de babbel, jaargenoot Jordy voor zijn 'wilde haren' en het inscannen van de figuren, Didier voor zijn onvermoeibaar enthousiasme, ex-collega Marieke voor de solidariteit in het doctoreren en de ETV-problematiek, Lieve, Isabel, Samuel, Marijn, Dimitri, Jan en alle anderen die gekomen en gegaan zijn.

Brigitte en prof. dr. K. Strijckmans wil ik bedanken voor het in goede banen leiden van het practicum alsook de anderen met wie het tijdens de practica aangenaam samenwerken was.

Mijn ouders wil ik bedanken voor de mogelijkheid die ze me gegeven hebben om te kunnen studeren en om achter mijn keuzes te staan. Mijn mama wil ik ook speciaal bedanken om zich, als leek, maar met oog voor detail, door deze materie te worstelen. Verder wens ik mijn familie te bedanken voor de steun, waaronder ook het afstaan van haarmonsters. Magda en Karl dank ik voor hun steun.

Tenslotte dank ik Serge, voor het eindeloos geduld, de steun tijdens de moeilijke momenten, kortom om er te zijn...

Ilse

---



---

# Inhoudsopgave

---



---

<b>1. Inleiding en doelstellingen .....</b>	<b>1</b>
1.1. Inleiding.....	3
1.2. Doelstellingen .....	6
1.2.1. Hg-bepaling in de lucht: opbouw van een preliminair imissiemetnet en uittesten van automatische monitoren .....	6
1.2.2. ETV-ICPMS: Hg-bepaling in biologische en milieumonsters.....	6
<b>2. Kwik: chemie, voorkomen en toxiciteit.....</b>	<b>9</b>
2.1. Inleiding.....	11
2.2. Fysische en chemische eigenschappen van Hg.....	11
2.2.1. Historische achtergrond.....	11
2.2.2. Fysicochemie .....	12
2.3. Bronnen van kwik in het milieu.....	14
2.3.1. Natuurlijke bronnen .....	14
2.3.1.1. <i>Inleiding</i> .....	14
2.3.1.2. <i>Vulkanische activiteit</i> .....	15
2.3.1.3. <i>Ontgassing van geologische of natuurlijk aangerijkte Hg-bodems</i> ...	16
2.3.1.4. <i>Ontgassing uit oppervlaktewateren</i> .....	18
2.3.2. Antropogene bronnen .....	18
2.3.2.1. <i>Algemeen</i> .....	18
2.3.2.1.1. Chloor-alkali-industrie .....	19
2.3.2.1.2. Fossiele brandstoffen .....	19
2.3.2.1.3. Laboratoria, ziekenhuizen en tandheelkundige toepassingen .....	19
2.3.2.1.4. Katalyse .....	20
2.3.2.2. <i>Antropogene emissies naar de atmosfeer</i> .....	20
2.3.2.2.1. Cyclus van Hg afkomstig van antropogene emissies.....	20
2.3.2.2.2. Evolutie van antropogene emissies .....	21
2.3.2.2.3. Emissie van verschillende Hg-species .....	23
2.3.2.2.4. Luchtverontreiniging in Arctica .....	24
2.3.2.3. <i>Hg-emissies door goud- (en zilver-)ontginning</i> .....	24
2.3.2.4. <i>Emissies in Vlaanderen</i> .....	26
2.4. Biogeochemische cyclus van kwik: voorkomen en interacties tussen de milieucompartimenten.....	27
2.4.1. Algemeen .....	27
2.4.2. Hg in de atmosfeer .....	29
2.4.2.1. <i>Hg-species in de atmosfeer</i> .....	29
2.4.2.2. <i>Verwijderingsprocessen uit de atmosfeer</i> .....	30
2.4.2.3. <i>Reacties in de atmosfeer</i> .....	32
2.4.2.3.1. Oxidatie van Hg <sup>0</sup> in de gasfase.....	32
2.4.2.3.2. Oxidatie van Hg <sup>0</sup> in de waterige fase .....	32
2.4.2.3.3. Vorming van deeltjesvormig Hg.....	33
2.4.2.3.4. Vorming en degradatie van organokwikverbindingen .....	34
2.4.3. Hg in bodems en sedimenten .....	34
2.4.3.1. <i>Voorkomen en mobiliteit</i> .....	34
2.4.3.2. <i>Methylatie-demethylatieproces</i> .....	36
2.4.4. Hg in landbiota .....	38

---

2.4.5.	Hg in water.....	39
2.4.5.1.	Voorkomen van Hg-species .....	39
2.4.5.2.	Ontgassing uit oppervlaktewater .....	39
2.4.5.3.	Methylatie van Hg.....	40
2.4.5.4.	Toegang tot de voedselketen.....	41
2.4.6.	Hg in aquatische biota.....	41
2.5.	Toxiciteit van Hg en zijn verbindingen.....	43
2.5.1.	Elementair Hg.....	43
2.5.2.	Anorganisch Hg.....	46
2.5.3.	Methylkwik.....	46
2.5.4.	Case-study: Minamata, Japan .....	48
2.5.5.	Interacties met Se.....	49
2.6.	Normen en wetgeving .....	49

### **3. Analysetechnieken..... 61**

3.1.	Inleiding.....	63
3.2.	Atoomabsorptie- en atoomfluorescentiespectrometrie (AAS en AFS).....	64
3.2.1.	Historische achtergrond .....	64
3.2.2.	Principe .....	65
3.2.2.1.	Inleiding.....	65
3.2.2.2.	AAS.....	66
3.2.2.3.	AFS.....	68
3.2.2.4.	Koude damp techniek.....	70
3.2.3.	Instrumentatie.....	71
3.2.3.1.	AAS .....	71
3.2.3.2.	AFS.....	72
3.2.4.	Monsterinroductiesystemen .....	72
3.2.4.1.	Pyrolyse.....	72
3.2.4.2.	Reductie-aëratietechniek.....	73
3.2.4.3.	Preconcentratie op goud door amalgamatie .....	74
3.2.4.4.	Elektrolytische amalgamatie.....	74
3.2.5.	Interferenties .....	75
3.2.5.1.	Spectrale interferenties .....	75
3.2.5.2.	Kinetische interferenties .....	75
3.2.5.3.	Chemische matrixeffecten.....	76
3.2.6.	Kalibratie.....	76
3.2.6.1.	Injectiemethode met verzadigde kwikdamp.....	76
3.2.6.2.	Kalibratie met standaardoplossingen.....	78
3.3.	Inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie (ICPMS). 79	
3.3.1.	Inleiding .....	79
3.3.2.	Principe .....	79
3.3.3.	Instrumentatie.....	82
3.3.4.	Monsterinroductiesystemen .....	83
3.3.4.1.	Inleiding.....	83
3.3.4.2.	Pneumatische verstuiving.....	84
3.3.4.3.	Elektrothermische vervluchtiging.....	84

3.3.4.3.1.	Inleiding en historische achtergrond .....	84
3.3.4.3.2.	Instrumentatie.....	85
3.3.4.3.3.	Voor- en nadelen .....	87
3.3.5.	Interferenties .....	88
3.3.5.1.	<i>Spectrale interferenties</i> .....	88
3.3.5.2.	<i>Niet-spectrale interferenties</i> .....	88
3.3.6.	Kalibratie.....	89
3.3.7.	Dataverwerking.....	89

## **4. Preliminair onderzoek: Kwikmeetnet en automatische monitoren..... 95**

4.1.	Inleiding.....	97
4.2.	Monsterneming kwikmeetnet.....	98
4.2.1.	Beschrijving monsternemingsstations .....	98
4.2.1.1.	<i>Vluchtige fractie</i> .....	98
4.2.1.2.	<i>Deeltjesvormige fractie</i> .....	101
4.2.1.3.	<i>Monsternemingskop</i> .....	104
4.2.2.	Optimalisatie .....	105
4.2.2.1.	<i>Stabiliteit monsternemingsdebiet</i> .....	105
4.2.2.2.	<i>Studie van absorbers voor vluchtige fractie</i> .....	106
4.2.2.2.1.	Collectierendement.....	106
4.2.2.2.2.	Kwantitatief karakter van de desorptie.....	107
4.2.2.2.3.	Herhaalbaarheid van het absorptie-desorptieproces .....	108
4.2.2.2.4.	Blancowaarden.....	109
4.2.2.3.	<i>Deeltjesvormige fractie</i> .....	110
4.3.	Optimalisatie analysemethoden.....	111
4.3.1.	Optimalisatie van het draaggasdebiet .....	111
4.3.1.1.	<i>Optimalisatie van het draaggasdebiet voor AAS</i> .....	111
4.3.1.2.	<i>Optimalisatie hulpdraaggasdebiet AFS</i> .....	112
4.3.1.3.	<i>Optimalisatie gasdebiet pyrolyse</i> .....	113
4.3.2.	Bepaling van de instrumentele detectielimieten.....	114
4.3.2.1.	<i>Zuivere instrumentele detectielimieten</i> .....	114
4.3.2.2.	<i>Instrumentele detectielimiet met verwarming van de 2 absorbers</i> .....	114
4.4.	Beschrijving van de automatische monitoren.....	115
4.4.1.	GARDIS-1A.....	115
4.4.1.1.	<i>Werkingsprincipe</i> .....	115
4.4.1.2.	<i>Opbouw van het toestel</i> .....	115
4.4.1.3.	<i>Installatie</i> .....	117
4.4.1.4.	<i>Dataverwerking</i> .....	117
4.4.2.	TEKRAN 2537A.....	118
4.4.2.1.	<i>Werkingsprincipe</i> .....	118
4.4.2.2.	<i>Technische gegevens</i> .....	119
4.4.2.3.	<i>Installatie</i> .....	120
4.4.2.4.	<i>Dataverwerking</i> .....	121
4.5.	Uittesten automatische monitoren.....	121
4.5.1.	GARDIS-1A.....	122
4.5.1.1.	<i>Controle van de kalibratieconstante</i> .....	122

4.5.1.2.	<i>Detectielimiet</i> .....	123
4.5.1.3.	<i>Preliminare metingen</i> .....	123
4.5.1.4.	<i>Parameterinstellingen</i> .....	124
4.5.2.	TEKRAN 2537A .....	125
4.5.2.1.	<i>Controle van de kalibratie</i> .....	125
4.5.2.1.1.	Kalibratieprocédé .....	125
4.5.2.1.2.	Standaardadditie.....	126
4.5.2.1.3.	Stabiliteit van zero en span .....	127
4.5.2.2.	<i>Detectielimiet</i> .....	128
4.5.2.3.	<i>Parameterinstellingen</i> .....	128
4.6.	Veldtesten.....	129
4.6.1.	Mini-kwikmeetnet.....	130
4.6.1.1.	<i>Opstellen van het meetnet</i> .....	130
4.6.1.2.	<i>Uitvoering van de veldtesten</i> .....	130
4.6.1.2.1.	Stabiliteiten van de luchtdebieten .....	131
4.6.1.3.	<i>Resultaten</i> .....	131
4.6.1.3.1.	Blancowaarden.....	131
4.6.1.3.2.	Concentraties aan TGM en TPM.....	132
4.6.2.	Meetcampagne INW-Gent: automatische monitor Tekran versus manuele methode .....	135
4.6.3.	Meetcampagne INW-Gent: Tekran versus Gardis .....	137
4.6.4.	Meetcampagne Tessenderlo .....	138
4.7.	Besluit.....	142

## **5. Hg-bepaling in biologische en milieumonsters met CVAAS en CVAFS ..... 147**

5.1.	Inleiding.....	149
5.2.	Optimalisatie instrumentele parameters.....	150
5.2.1.	Optimalisatie aëratietijd .....	150
5.3.	Monstervoorbereiding.....	151
5.3.1.	Inleiding .....	151
5.3.2.	Microgolfdestructie .....	152
5.3.2.1.	<i>Instrumentatie</i> .....	152
5.3.2.2.	<i>Microgolfdestructieprogramma</i> .....	152
5.3.2.2.1.	Biologische monsters .....	152
5.3.2.2.2.	Milieumonsters.....	153
5.4.	Analyseprocédé .....	153
5.4.1.	Reductie-aëratietechniek .....	153
5.4.2.	Pyrolysetechniek.....	154
5.4.3.	Kalibratie.....	154
5.5.	Resultaten.....	154
5.5.1.	Detectielimieten .....	154
5.5.2.	Gecertificeerde referentiematerialen .....	155
5.5.3.	Reële monsters .....	157
5.5.3.1.	<i>Slibmonster</i> .....	157
5.5.3.2.	<i>Zoetwatervismonsters</i> .....	158

5.6. Besluit.....	158
-------------------	-----

## **6. ETV-ICPMS: preliminair onderzoek.....163**

6.1. Inleiding.....	165
6.2. Totale Hg-bepaling in slib.....	165
6.2.1. Optimalisatie instrumentele parameters.....	166
6.2.1.1. ETV-temperatuurprogramma.....	166
6.2.1.2. RF-vermogen en draaggasdebiet.....	167
6.2.1.3. Instrumentele parameters.....	168
6.2.2. Kalibratie.....	169
6.2.2.1. Massaresponscurve.....	169
6.2.2.2. Externe kalibratie met vaste standaard.....	169
6.2.3. Resultaten .....	170
6.3. Fractionering van Hg-species in vis .....	171
6.3.1. Inleiding.....	171
6.3.2. Optimalisatie instrumentele parameters.....	172
6.3.2.1. RF-vermogen.....	172
6.3.2.2. Temperatuurprogramma.....	172
6.3.2.3. Draaggasdebiet.....	173
6.3.3. Identificatie van de Hg-species.....	174
6.3.4. Signaalprofiel.....	175
6.3.5. Massaresponscurve .....	176
6.3.6. Kalibratie.....	177
6.3.6.1. Standaardadditie met waterige standaarden.....	177
6.3.6.2. Chemische modificatie.....	179
6.3.6.3. Inwendige standaardisatie.....	179
6.3.6.4. Externe kalibratie met vaste standaard.....	180
6.3.6.5. Kalibratie met een gasvormige Hg-standaard.....	180
6.4. Generatie gasvormige Hg-standaard .....	181
6.4.1. Inleiding.....	181
6.4.2. Uittesten materialen voor permeatiebuisje.....	181
6.4.3. Invloed temperatuur op emissiedebiet permeatiebuis.....	184
6.4.4. Stabiliteit emissiedebiet permeatiebuisje met natuurlijk Hg.....	185
6.4.5. Permeatiebuisje met isotopisch aangerijkt Hg.....	185
6.4.5.1. Stabiliteit emissiedebiet permeatiebuisje met isotopisch aangerijkt Hg.....	186
6.4.5.1.1. Stabiliteit emissiedebiet oorspronkelijk permeatiebuisje isotopisch aangerijkt Hg .....	186
6.4.5.1.2. Onderzoek naar contaminatie.....	186
6.4.5.1.3. Onverzadigdheid binnenin het permeatiebuisje .....	187
6.4.5.1.4. Stabiliteit emissiedebiet nieuw permeatiebuisje met isotopisch aangerijkt Hg.....	187
6.4.5.2. Invloed gewijzigde isotopische samenstelling (aanrijking) op AAS-signaal.....	189
6.4.5.3. Invloed temperatuur op emissiedebiet.....	193
6.4.5.4. Bepaling isotopische samenstelling aangerijkte Hg-spike.....	193
6.4.5.4.1. Bepaling van de dode tijd van de ICP-massaspectrometer .....	193
6.4.5.4.2. Massadiscriminatie .....	196

---

6.4.5.4.3. Bepaling isotopische samenstelling aangerijkte Hg-spike .....	198
6.5. Bepaling van Hg-species in vis door enkelvoudige standaardadditie met gasvormige Hg-spike.....	199
6.5.1. Inleiding .....	199
6.5.2. Resultaten .....	200
<b>7. ETV-ICP-IDMS: resultaten .....</b>	<b>207</b>
7.1. Inleiding.....	209
7.2. Isotopendilutie-massaspectrometrie (IDMS) .....	210
7.2.1. Principe isotopendilutie.....	210
7.2.2. IDMS met species-specifieke spike .....	212
7.2.3. IDMS met een species-niet-specifieke spike.....	212
7.3. Resultaten.....	216
7.3.1. TORT-2.....	216
7.3.2. Detectielimieten .....	218
7.3.3. Uitbreiding naar referentiematerialen met een hoger Hg-gehalte	219
7.3.4. Reële vismonsters.....	220
7.3.4.1. Zoetwatervismonsters.....	220
7.3.4.1.1. Monstervoorbereiding.....	220
7.3.4.1.2. Preliminare resultaten fractionering.....	221
7.3.4.1.3. Totale Hg-bepaling .....	222
7.3.4.1.4. Resultaten met verhoogd temperatuurprogramma en toevoeging van een matrixmodifier .....	225
7.3.4.2. Tonijn.....	228
7.3.5. Haarmonsters .....	229
7.3.5.1. Fractionering van Hg in IAEA-086.....	230
7.3.5.2. Totale Hg-bepaling in IAEA-086.....	231
7.3.5.3. Totale Hg-bepaling in reële haarmonsters .....	231
7.3.5.3.1. Monstervoorbereiding reële monsters.....	231
7.3.5.3.2. Resultaten .....	232
7.3.6. Totale Hg-bepaling in BCR CRM 320, riviersediment .....	232
7.4. Besluit.....	233
<b>8. Samenvatting en besluit .....</b>	<b>237</b>
<b>9. Summary and conclusions.....</b>	<b>247</b>
<b>10. Appendix.....</b>	<b>255</b>
10.1. Lijst met afkortingen.....	257
10.2. Dampdichtheid van kwik als functie van de temperatuur / ng mL <sup>-1</sup> .....	259

---



---

*17<sup>e</sup> eeuwse Britse arts John Woodall over kwik:*

**'It is the hottest, the coldest,  
a true healer, a wicked murderer,  
a precious medicine and a deadly poison,  
a friend that can flatter and lie ...'**

---



---

# **1. Inleiding en doelstellingen**

---



## 1.1. Inleiding

Kwik behoort tot de meest toxische metalen. Het neemt een unieke plaats in omwille van zijn chemische en fysische eigenschappen. Het is namelijk het enige metaal dat vloeibaar is bij kamertemperatuur. Zijn merkwaardige eigenschappen maken het een aantrekkelijk element voor tal van toepassingen, in de industrie, mijnbouw, metallurgie, geneeskunde en tandheelkunde. Er is ook zeer veel emissie bij verbranding van fossiele brandstoffen (steenkool, stookolie, aardgas). Naast deze antropogene bronnen wordt kwik echter ook door natuurlijke bronnen vrijgesteld (vulkaanuitbarstingen, natuurlijke ontgassing van bodems,...) Het komt dan ook wijdverspreid voor in het milieu. De antropogene bronnen zijn echter van groot belang in de problematiek van de milieuverontreiniging, daar zij lokaal tot hoge omgevingsconcentraties kunnen leiden. Vermits kwik bij kamertemperatuur vooral in gasvormige fase voorkomt, wordt een zeer intens contact met de verschillende delen van het ecosysteem mogelijk. Interactie gebeurt via absorptie, adsorptie, condensatie en chemische reactie, waardoor het element zich via de atmosfeer snel verspreidt in de hydrosfeer, biosfeer en lithosfeer. Andere metalen zijn vaak geassocieerd met aërosolen, die een relatief korte verblijftijd hebben in de atmosfeer. Doordat Hg voornamelijk onder de relatief inerte elementaire vorm voorkomt in de atmosfeer, kan het over lange afstanden getransporteerd worden (tot duizenden km), waardoor het een verblijftijd heeft van ongeveer 1 jaar en zeer laat afgezet wordt in omgevingen die weinig of geen directe kwikbronnen in de nabijheid hebben zoals in Arctica of noordelijk Canada en Scandinavië. Daardoor wordt kwik zo onrustwekkend als pollutant, daar het niet alleen lokaal, regionaal of continentaal voorkomt, maar op globale schaal verspreid wordt en dus dient beschouwd te worden als een globale pollutant.

De opname van kwik door de mens is zeer efficiënt via de ademhaling (80% van gasvormig Hg wordt opgenomen), maar kan tevens gebeuren via de huid. Hg komt voor in verschillende chemische en fysische vormen met verschillende eigenschappen en toxiciteit. Zo zijn organokwikverbindingen toxischer dan anorganisch kwik. De zeer toxische kwikverbinding, methylkwik (MeHg), wordt voornamelijk gevormd in aquatisch milieu door biotische en abiotische processen. Op die manier is Hg onderhevig aan bioaccumulatie doorheen de voedselketen. Drama's zoals in Minamata (Japan) getuigen daarvan.

Omwille daarvan was kwik initieel opgenomen in de EU-kaderrichtlijn 96/62/EC voor de luchtverontreiniging als één van de luchtverontreinigende stoffen die nader onderzoek vereisten. Reeds in 1991 werd door de technische commissie Noordzee MNZ een stofdossier opgesteld [Devolder, 1991]. Hieruit blijkt ondermeer dat in Vlaanderen/België de Hg-emissie naar de lucht toe een factor drie hoger is dan naar het water toe. Er bestaat reeds meer dan 25 jaar een zwaar-metaal-meetnet in Vlaanderen. Hierbij worden As, Cd, Cu, Ni, Pb, Sb en Zn

bepaald, die vooral geassocieerd zijn met aërosolen. Hg werd hier echter nog niet in opgenomen, omdat het in omgevingslucht voor 90% in gasvormige toestand voorkomt, waardoor het een andere monsterneming vereist. Recent werden dan ook een aantal automatische monitoren op de markt gebracht voor de bepaling van gasvormig Hg in omgevingslucht. Meer en meer wordt ook belang gehecht aan de verschillende aanwezige species, daar deze een verschillend atmosferisch gedrag vertonen, wat vooral van belang is om processen van emissie, transport, transformatie en depositie op te helderen en te verklaren.

Gezien de toxiciteit van Hg afhangt van de chemische vorm waarin het voorkomt, werden aanzienlijke inspanningen geleverd en werd vooruitgang geboekt in de ontwikkeling van technieken die de mogelijkheid hebben om verschillende kwikspecies te scheiden, te identificeren en te kwantificeren. In dit verband wordt dikwijls de term 'speciatie' gebruikt. Om enige duidelijkheid te scheppen omtrent deze term die in verschillende betekenissen gebruikt wordt, volgen hierna officiële definities die door IUPAC aanbevolen worden en die een onderscheid maken tussen 'chemical species', 'speciation analysis' en 'speciation of an element' [Templeton, 2000; Cornelis, 2000a,b]. Om geen verkeerdelijke informatie te geven door vertaling, worden de Engelstalige definities gegeven. Zo wordt 'chemical species' gedefinieerd als 'specific form of an element defined as to isotopic composition, electronic or oxidation state, and/or complex or molecular structure'. 'Speciation analysis' is 'analytical activities of identifying and/or measuring the quantities of one or more individual chemical species in a sample'. 'Speciation of an element' wordt dan gebruikt voor 'distribution of an element amongst defined chemical species in a system'. Naast speciatie-analyse bestaat ook de term 'fractionering'. 'Fractionation' is 'the process of classification of an analyte or a group of analytes from a certain sample according to physical (e.g., size, solubility) or chemical (e.g., bonding, reactivity) properties'.

Chromatografische technieken, zoals gaschromatografie (GC) en vloeistofchromatografie (HPLC), gekoppeld aan een geschikt detectiesysteem, zoals atoomabsorptie- of -fluorescentiespectrometrie (AAS of AFS), inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie (ICPMS),... zijn bijzonder geschikt met het oog op de speciatie-analyse van verschillende kwikverbindingen. Deze behoeven echter extractie en/of derivatisatie van de beoogde verbindingen, wat kan leiden tot speciestransformatie en dus resulteert in significante fouten [Demuth, 2001; Hintelmann, 1997; Quevauviller, 2000a,b]. Voorzichtigheid is dus geboden. Methoden, die de directe analyse van vaste monsters mogelijk maken, zouden contaminatie en/of verliezen door een langdurige en uitgebreide monstervoorbereiding kunnen vermijden, wat een zeer belangrijke factor is in het geval van kwik. De mogelijkheid tot de directe introductie van kwik uit vaste monsters in het meetapparaat wordt bijvoorbeeld geboden door elektrothermische vervluchtiging (ETV).

Niettegenstaande de toxiciteit van kwik reeds vroeg gekend was, kan de oorsprong van de huidige interesse voor Hg op milieu- en gezondheidsgebied teruggebracht worden tot de jaren 1950 met de catastrofe in Minamata (Japan), veroorzaakt door methylkwikvergiftiging als gevolg van inname van grote hoeveelheden vis en schaaldieren, die gecontamineerd waren door industriële lozing van MeHg in de Minamatabaai. Een tweede epidemie kwam in Niigata (Japan) voor wegens analoge redenen. Beide catastrofes waren veroorzaakt door lozingen door chemische bedrijven van MeHg, ontstaan gedurende de productie van acetaldehyde. Beide catastrofes resulteerden in een aantal honderd doden en nog veel meer andere slachtoffers. Een grote epidemie werd ook in Irak vastgesteld in de jaren 1970, door de consumptie van zaad dat behandeld was met alkylkwikfungicide. Meer dan 450 mensen stierven en veel meer droegen permanente gevolgen. Het gebruik van Hg-verbindingen in fungicides en zaaddesinfectering in de landbouw veroorzaakte problemen op grote schaal en een serieuze vermindering in de vogelpopulatie. In de jaren 1960 werd accumulatie van Hg vastgesteld in wild en vis in Zweden en gelijkaardige vaststellingen werden gedaan in de Grote Meren in de Verenigde Staten en Canada, met als gevolg het verbod op de verkoop en consumptie van vis met Hg-gehalten boven  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  vers gewicht. In de jaren 1970 werden in verscheidene landen reglementeringen uitgevaardigd waardoor de Hg-emissies significant gereduceerd werden. Gedurende de laatste twee decennia startten vele laboratoria intensief onderzoek naar analysemethoden, naar het gedrag van kwik in het milieu en naar de toxiciteit van de verschillende species, waardoor er nood ontstond aan een forum voor de voorstelling van resultaten en de uitwisseling van ideeën en communicatie met wetgevers en industriëlen. Als antwoord hierop kwam een serie van internationale conferenties over 'Mercury as Global Pollutant' die gestart werd in 1990 [Horvat, 2002]. De groeiende interesse voor kwik is duidelijk wanneer men het aantal toenemende deelnemers bekijkt: 200 in 1990 in Zweden, 300 in 1992 in de USA, 400 in 1994 in Canada, 400 in 1996 in Duitsland, meer dan 450 in 1999 in Brazilië en meer dan 600 in 2001 in Japan. De deelnemers vertegenwoordigden slechts enkele landen uit het noorderlijk halfrond in 1990, maar meer dan 64 in 2001, waarvan bijna de helft ontwikkelingslanden. Een reden hiervoor is de heropleving van de goudontginning in ontwikkelingslanden in Latijns-Amerika, Afrika en Azië en in de vroegere Sovjetunie, omdat Hg gebruikt wordt bij de goudextractie. Dit resulteerde in meer intensief onderzoek naar Hg om milieukwaliteitscriteria op te stellen in deze gebieden [Horvat, 2002].

## 1.2. Doelstellingen

De doelstellingen van dit doctoraat zijn tweeledig. Enerzijds werd onderzoek verricht naar de Hg-bepaling in omgevingslucht ter voorbereiding van de uitbouw van een immissiemeetnet in Vlaanderen. Anderzijds werd het gebruik van elektrothermische vervluchtiging inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie (ETV-ICPMS) voor de directe bepaling van totaal Hg en Hg-species in biologische en milieumonsters geëvalueerd.

### **1.2.1. *Hg-bepaling in de lucht: opbouw van een preliminair immissiemeetnet en uittesten van automatische monitoren***

In opdracht van de Vlaamse Milieumaatschappij (VMM) werd onderzoek doorgevoerd naar kwikmetingen voor omgevingslucht. De rechtstreekse aanleiding voor de uitvoering van dit onderzoek was de bovenvermelde richtlijn 96/62/EC waarin kwik opgenomen is als één van de dertien continu of discontinu te meten pollutanten in de omgevingslucht en dit ook met het oog op de uitwerking in de toekomst van een dochterrichtlijn lucht op Europees vlak, met milieukwaliteitsnormen voor kwik [VMM, 1999]. Doelstelling was enerzijds een aantal meetmethodieken voor kwik met elkaar vergelijken en anderzijds op een drietal plaatsen over een beperkte periode kwikmetingen uitvoeren. De eerste doelstelling houdt in dat de gebruikte meetmethoden geoptimaliseerd en vergeleken dienen te worden, teneinde kennis te verwerven over deze meetmethodieken. Hiertoe werd enerzijds gebruik gemaakt van een manuele bemonsteringsmethode met analyse van de monsters in het labo met behulp van AAS en AFS, en anderzijds twee, commercieel verkrijgbare, automatische monitoren, die semi-automatische Hg-bepaling in de omgevingslucht toelaten. Deze methoden werden met elkaar vergeleken. De manuele bemonsteringsmethode werd tergelijktijd op drie plaatsen ingezet, de automatische op twee verschillende plaatsen in afzonderlijke periodes, en dit ter voorbereiding van de uitbouw van een immissiemeetnet in Vlaanderen.

### **1.2.2. *ETV-ICPMS: Hg-bepaling in biologische en milieumonsters***

Methoden gebaseerd op elektrothermische atomisatie/vervluchtiging beschikken over een zekere mogelijkheid om species te scheiden volgens hun vluchtigheid. Het voorkomen van twee signalen afkomstig van verschillende species werd reeds geobserveerd [Hassell, 1988;



Uggerud, 2001]. Niettemin werden zelden kwantitatieve resultaten gerapporteerd. Eén van de belangrijkste problemen voor het verkrijgen van betrouwbare kwantitatieve informatie, is het verwezenlijken van een accurate kalibratie voor alle betrokken species. Daarom werden tweestapswerkwijzen aangewend die gebaseerd zijn op het gebruik van twee verschillende temperatuurprogramma's, één voor de bepaling van het totale gehalte en een ander voor de bepaling van minder vluchtige species na monstervoorbereiding en selectieve verwijdering van vluchtigere species bij lage temperatuur [Willie, 1997; Arpadjan, 1986; Yalei, 1993]. In andere gevallen werden enkel semi-kwantitatieve resultaten bekomen [Richner, 1993]. Belangrijk om te vermelden is ook het feit dat, niettegenstaande het wel bekend is dat GFAAS of ETV-ICPMS de mogelijkheid bieden voor directe bepalingen in vaste monsters, tot vóór dit werk er nauwelijks pogingen waren ondernomen om de mogelijkheden voor de directe speciatie-analyse van vaste monsters te onderzoeken.

Het gebruik van directe solid sampling methoden, en in het bijzonder solid sampling ETV-ICPMS, zou mogelijkheden kunnen bieden voor de directe fractionering en misschien speciatie van Hg in biologische en milieumonsters. Deze methode combineert het detectievermogen van ICPMS (hoge gevoeligheid, mogelijkheid tot meten van verschillende isotopen) met al de voordelen van solid sampling analyse (hoge sample throughput, verminderd risico op verliezen en contaminatie, lage monstermassa vereist). Verder is het bijzonder aantrekkelijk voor speciatiestudies dat de oorspronkelijke chemische vormen van de verschillende analietspecies bewaard blijven in het monster, doordat geen chemische reagentia toegevoegd worden die het evenwicht tussen de species zouden kunnen verstoren. Het vormt dan ook een uitdaging om de mogelijkheden van ETV-ICPMS na te gaan voor de directe Hg-bepaling in vaste monsters en meer bepaald in biologische monsters zoals vis, en om de mogelijkheden te evalueren voor de speciatie-analyse of fractionering van Hg met deze techniek.

De opbouw van dit doctoraatswerk is als volgt. In hoofdstuk 2 worden de fysische en chemische eigenschappen, bronnen, biogeochemische cyclus, voorkomen, toxiciteit en normen voor Hg besproken. Hoofdstuk 3 geeft een beschrijving van de gebruikte analysetechnieken. In hoofdstuk 4 wordt eerst de optimalisatie van manuele bemonsteringsmethode en van automatische monitoren besproken voor de Hg-bepaling in omgevingslucht, waarna de resultaten van de veldtesten worden weergegeven. In hoofdstuk 5 wordt de Hg-bepaling in verschillende soorten referentiematerialen (van biologische en milieu-oorsprong) met CVAAS en CVAFS behandeld. Hoofdstuk 6 geeft de optimalisatie, de preliminaire experimenten en de resultaten weer voor de Hg-bepaling in een vismonster met behulp van ETV-ICPMS. In hoofdstuk 7 worden de resultaten weergegeven voor de Hg-bepaling in biologische en milieumonsters met ETV-ICP-IDMS.

## Referenties

**[Arpadjan, 1986]**

S. Arpadjan, V. Krivan, *Anal. Chem.*, 1986, **58**, 2611

**[Cornelis, 2000a]**

R. Cornelis, *Speciation 21 Newsletter, White Paper on Speciation of Trace Elements*, 2000, **2**

**[Cornelis, 2000b]**

R. Cornelis, *Química Analítica*, 2000, **19**, 3

**[Demuth, 2001]**

N. Demuth, K.G. Heumann, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 4020

**[Devolder, 1991]**

M. Devolder, Ph. D'Hondt, G. Verreet, *Stofdossier 1: Kwik*, Ministerie van Volksgezondheid en Leefmilieu, Beheerseenheid van het Mathematisch Model Noordzee, 1991

**[Hassell, 1988]**

D.C. Hassell, T.M. Rettberg, F.A. Fort, J.A. Holcombe, *Anal. Chem.*, 1988, **60**, 2680

**[Hintelmann, 1997]**

H. Hintelmann, R. Falter, G. Ilgen, R.D. Evans, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1997, **358**, 363

**[Horvat, 2002]**

M. Horvat, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **374**, 981

**[Quevauviller, 2000a]**

Ph. Quevauviller, R. Morabita, *Trends Anal. Chem.*, 2000, **19**, 86

**[Quevauviller, 2000b]**

Ph. Quevauviller, M. Filippelli, M. Horvat, *Trends Anal. Chem.*, 2000, **19**, 157

**[Richner, 1993]**

P. Richner, S. Wunderli, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, **8**, 45

**[Templeton, 2000]**

D.M. Templeton, F. Ariese, R. Cornelis, L.-G. Danielsson, H. Muntau, H.P. Van Leeuwen, R. Lobiński, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **8**, 1453

**[Uggerud, 2001]**

H.T. Uggerud, W. Lund, *Proceedings of the European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry*, Hafjell, Noorwegen, 4-8 februari, 2001

**[VMM, 1999]**

VMM, Afd. Meetnetten en Onderzoek, Cdvp Imissiemeetnetten Lucht, *Luchtkwaliteit in het Vlaamse Gewest, Jaarverslag Imissiemeetnetten kalenderjaar 1998 en meteorologisch jaar 1998-1999*, Erembodegem, 1999

**[Willie, 1997]**

S.N. Willie, D.C. Grégoire, R. Sturgeon, *Analyst*, 1997, **122**, 751

**[Yalei, 1993]**

C. Yalei, Q. Wenqi, C. Jieshan, C. Mou-sen, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, **8**, 381

---

## **2. Kwik: chemie, voorkomen en toxiciteit**

---



## 2.1. Inleiding

In dit hoofdstuk wordt dieper ingegaan op de fysicochemie, het voorkomen, de bronnen en de toxiciteit van Hg. Vooreerst worden enkele fysische en chemische eigenschappen van Hg weergegeven. Nadien worden de bronnen, zowel natuurlijke als antropogene, besproken en wordt de nadruk gelegd op de emissies naar de atmosfeer toe, omdat deze in contact staat met de andere ecosystemen, zoals hydro-, litho- en biosfeer. De atmosfeer neemt een centrale positie in, zoals weergegeven zal worden in de biogeochemische cyclus van Hg. Hierbij wordt het voorkomen in de verschillende ecosystemen besproken en de interacties ertussen. Verder wordt nog informatie verschaft omtrent de toxiciteit van Hg aangezien deze afhankelijk is van de fysische en chemische vorm waarin het element voorkomt, waarbij voor de organische kwikverbindingen enkel het zeer toxische, en door accumulatie in de voedselketen belangrijkste, methylkwik besproken worden. Tenslotte worden nog een aantal normen voor emissies en gehalten weergegeven.

Het was niet de bedoeling om volledig te zijn (dit is een quasi onmogelijke taak), doch om een inzicht te verschaffen in de complexiteit van de interacties van dit element en het voorkomen van zijn species in de natuur en het belang ervan.

## 2.2. Fysische en chemische eigenschappen van Hg

### 2.2.1. *Historische achtergrond*

Kwik was reeds in de oudheid bekend en werd door Chinezen en Hindoes gebruikt. Metallisch kwik werd gevonden in een Egyptisch graf, dat dateerde van 1500 v. Chr. De Grieken gebruikten kwik in zalven en de Romeinen in cosmetica. Sinds de Middeleeuwen werden kwikverbindingen als genees- en desinfectiemiddelen gebruikt onder impuls van Paracelsus in het begin van de 16<sup>e</sup> eeuw. In de Middeleeuwen genoot Hg ook in sterk mate de belangstelling van de alchemisten, vanwege de rol die het zou spelen bij de bereiding van goud door transmutatie en werd door hen beschouwd als wezenlijk bestanddeel van alle metalen. De Chinezen probeerden ditzelfde reeds in de 2<sup>e</sup> eeuw v. Chr. Reeds in oude tijden werd kwik vooral gebruikt voor de winning van goud en zilver uit ertsen [Ruiter, 1998].

Door zijn beweeglijkheid werd kwik vroeger in verband gebracht met de vlugge Mercurius, de Romeinse god van de handel en boodschapper van de goden. Deze naamgeving wordt nog steeds teruggevonden in angelsaksische en romaanse talen (Engels: mercury;

Frans: mercure; Spaans: mercurio). Door de glans werd het ook vaak 'vloeibaar zilver' of 'levendig zilver' genoemd. In de oude Engelse benaming (quick silver) komt zowel de bewegelijkheid als de gelijkenis met zilver tot uiting. In het Duits hanteert men nog steeds de benaming 'Quecksilber', in het hedendaagse Nederlands is echter enkel nog 'kwik' van het kwikzilver (van kwiek = levendig) overgebleven. Het chemisch symbool Hg, is de afkorting van 'hydrargyrum' (vloeibaar zilver).

## 2.2.2. Fysicochemie

Hg wordt teruggevonden in het periodiek systeem tussen de transitie-elementen, in groep IIB, samen met zink en cadmium. Hg heeft zeven stabiele isotopen en een aantal onstabiele (radioactieve) isotopen, waarvan 2 ( $^{197}\text{Hg}$  met een halveringstijd van 64,1 uur en  $^{203}\text{Hg}$  met een halveringstijd van 46,6 dagen) waardevol zijn in zowel de instrumentele neutronenactiveringsanalyse, als in tracerexperimenten met componenten met gemerkte radioisotopen, door hun verval met emissie van gemakkelijk detecteerbare  $\gamma$ -straling. In Tabel 2.1. worden de natuurlijke abundanties van de stabiele Hg-isotopen weergegeven.

**Tabel 2.1.** Natuurlijke abundanties van de stabiele isotopen van Hg [Rosman, 1999].

Isotoop	Natuurlijke abundantie / %
$^{196}\text{Hg}$	0,14
$^{198}\text{Hg}$	10,0
$^{199}\text{Hg}$	16,8
$^{200}\text{Hg}$	23,1
$^{201}\text{Hg}$	13,2
$^{202}\text{Hg}$	29,8
$^{204}\text{Hg}$	6,85

Hg kan in drie oxidatietoestanden bestaan, nl. 0, +I en +II. Gezien zijn oxidatiepotentiaal ( $E^0 = -0,854\text{ V}$ ) is elementair Hg relatief inert. De oxidatie met zuurstof verloopt traag en de gevormde kwikoxidelaag belet verdere inwerking.  $\text{Hg}^0$  vormt met de meeste metalen (uitgezonderd Fe) een soort legering, ook "amalgam" genoemd. Amalgamatie met goud vormt de basis voor preconcentratie van Hg uit omgevingslucht vóór de analytische bepaling. Hg is het enige metaal dat vloeibaar is bij standaardtemperatuur en -druk. Door de hoge dampdruk vertoont metallisch kwik een relatief hoge vluchtigheid: met kwikdamp verzadigde lucht bevat  $13,18\text{ ng Hg mL}^{-1}$  bij  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Kwikdamp is weinig oplosbaar in water ( $60\text{ mg L}^{-1}$  bij  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ); in vetten bedraagt de oplosbaarheid  $550\text{ mg L}^{-1}$ . In aanwezigheid van zuurstof en water wordt kwikdamp zeer snel geoxideerd. Andere unieke eigenschappen zijn: hoge oppervlaktespanning,

hoge dichtheid (13,55 g cm<sup>-3</sup> bij 20 °C), lage elektrische weerstand en een constante expansie van volume over het gehele temperatuursgebied waarin het vloeibaar is. Door zijn vele nuttige eigenschappen is zijn economisch belang in handel, industrie, mijnbouw, metallurgie, geneeskunde en tandheelkunde snel gestegen gedurende de Industriële Revolutie. Een aantal fysische en chemische parameters zijn samengevat in Tabel 2.2.

**Tabel 2.2.** Fysische en chemische eigenschappen van kwik [CRC, 1991].

Atoomnummer	80	
Molaire massa	200,59 g mol <sup>-1</sup>	
Dichtheid	13,53 g cm <sup>-3</sup> (25 °C)	
Smeltpunt	- 38,9 °C	
Kookpunt	356,6 °C	
Dampdruk	0,246 Pa (25 °C)	
Ionisatie-energie	10,43 eV (1 <sup>e</sup> ), 18,75 eV(2 <sup>e</sup> ), 34,30 eV (3 <sup>e</sup> )	
	$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg^0$	0,789 V
	$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg^0$	0,854 V
Elektrodepotentiaal	$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0,923 V
	$Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^0 + Hg^{2+}$	- 0,115 V

Kwik(I)-verbindingen, waarvan kalomel Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> het meest gekende is, bevatten het dimere Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>-ion dat in waterig milieu gedeeltelijk disproportioneert tot metallisch Hg en Hg<sup>2+</sup>. Deze reactie hangt af van de redoxpotentiaal van het milieu en van de aanwezige complexerende reagentia.

Kwik(II)-verbindingen zijn gekend met de meeste anionen (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Hg<sup>2+</sup> vormt er stabiele wateroplosbare complexen mee en vormt ook stabiele complexen via een covalente binding met zwavel van biochemisch belangrijke moleculen die een sulfhydrylgroep (-SH) bevatten. HgS is weinig oplosbaar (K<sub>s</sub> = 310<sup>-54</sup>) als gevolg van het uitgesproken covalent karakter.

Verder bestaan er nog organokwikverbindingen die uitermate belangrijk zijn vanuit toxicologisch standpunt. Verbindingen van het type R<sub>2</sub>Hg (R = alifatische of aromatische groep) zijn covalente, niet-polaire en zeer vluchtige verbindingen (bv. Me<sub>2</sub>Hg, Et<sub>2</sub>Hg). Ze zijn weinig oplosbaar in water, thermisch tamelijk instabiel en lichtgevoelig. Bij de verbindingen van het type RHgX is het kwik via een covalente binding op de organische groep R gebonden en hangt de covalentie van de Hg-X binding af van de aard van het X-anion, waarbij een sterke overeenkomst bestaat met de equivalente anorganische kwikverbindingen. De meeste van deze verbindingen zijn eveneens zeer vluchtig, maar relatief goed oplosbaar in water. Ze zijn goed oplosbaar in organische solventen en vetten en ook hun affiniteit voor de sulfhydrylgroep

is zeer hoog. Zo zijn de zeer toxische methylkwikverbindingen de belangrijkste vanuit toxicologisch standpunt daar MeHg kan accumuleren in de voedselketen.

De chemische en fysische eigenschappen van Hg en zijn verbindingen, kunnen extreem variëren, tot verschillende grootteordes wat betreft dampdruk, wateroplosbaarheid en Henry's coëfficiënt ( $k_H$ ). Ze bepalen het gedrag van de verbindingen in de atmosfeer en hun belangrijkheid als milieucontaminanten.

## 2.3. Bronnen van kwik in het milieu

### 2.3.1. *Natuurlijke bronnen*

#### 2.3.1.1. Inleiding

In tegenstelling tot antropogene puntbronnen van atmosferisch Hg, die meestal intermitterend zijn en een hoog percentage aan deeltjesvormig en reactief gasvormig Hg emitteren, zijn natuurlijke bronnen veelal continu ( $> 10^4$  jaar) en emitteren voornamelijk elementair Hg. Deze laatste vorm van Hg komt in de globale atmosferische reserves, terwijl deeltjesvormig en reactief gasvormig Hg lokaal en regionaal afgezet worden. Schattingen van de bijdrage van Hg door natuurlijke bronnen tot de atmosfeer variëren erg en situeren zich tussen 1500 en 4000 ton per jaar (zie ook § 2.3.2.2.1.; Figuur 2.1.(a)). De meeste onderzoekers hebben de bijdrage van natuurlijke bronnen naar de atmosfeer als constant beschouwd in de tijd. Een flux equivalent met  $\sim 1,5 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  wordt vaak gebruikt om de gemiddelde emissies op grote schaal van gordels van natuurlijk aangerijkt Hg verspreid over de aarde, voor te stellen. Recente onderzoeken wijzen echter uit dat de bijdrage van Hg, komend van natuurlijke bronnen, tot regionale Hg-budgetten onderschat werd [Gustin, 2000a]. Rekening houdend met het feit dat de verstoring van natuurlijk aangerijkte oppervlakken door ontmining en landontwikkeling een verhoging van de blootgestelde oppervlakte van natuurlijk aangerijkt substraat over de tijd met zich meebrengt, is het onwaarschijnlijk dat de emissies constant gebleven zijn.

Natuurlijke Hg-bronnen kunnen dus aanzienlijk bijdragen tot de regionale atmosferische Hg-budgetten en hun bijdrage tot de globale Hg-cyclus dient bijgevolg te worden onderzocht en vergeleken met de directe en indirecte antropogene bronnen.

De belangrijkste natuurlijke bronnen zijn:

- 1) ontgassing van de aardmantel of -korst



- 2) vervluchtiging uit bodem-, water- (zowel zoetwater als zoutwater) en vegetatieoppervlakken
- 3) bosbranden
- 4) vulkanen
- 5) geothermische bronnen

Hiervan worden enkele verder in detail besproken (zie § 2.3.1.2, § 2.3.1.3. en § 2.3.1.4.).

Hg komt voornamelijk als Hg<sup>0</sup> vrij van natuurlijke bronnen, maar Hg gebonden aan aërosolen kan ook voortkomen van bepaalde types van natuurlijke bronnen of processen zoals van vulkanen of bodemerosie. Niettegenstaande Hg<sup>0</sup> vermoedelijk het belangrijkste Hg-species is dat geëmitteerd wordt door natuurlijke bronnen, mogen andere species zoals dimethylkwik of vluchtige anorganische componenten niet uitgesloten worden. Dimethylkwik kan in de atmosfeer terecht komen door ontgassing uit diepe mariene opwellende zones [Bloom, 1996; Prestbo, 1996], maar wordt verwacht eerder kortlevend te zijn, als gevolg van de snelle oxidatie door de talrijke hydroxylradicalen in de atmosfeer.

### **2.3.1.2. Vulkanische activiteit**

Vulkanen vertegenwoordigen een potentieel belangrijke natuurlijke bron van Hg naar de atmosfeer. Cataclysmische vulkanen kunnen genoeg vluchtig kwik in de stratosfeer [Robock, 1995] injecteren om de globale en regionale cyclus van Hg voor enkele jaren te veranderen [Coffey, 1996]. Dit is in tegenstelling tot sluimerende ontgassing en gematigde uitbarstingen, waarbij de gasuitstoot direct in de troposfeer plaatsvinden en eerder langetermijneffecten op de lokale omgeving kunnen hebben. Vulkanen vertonen een grote waaier aan activiteiten, van continue tot kortstondige, vermoedelijk te vereenzelvigen met hun diversiteit en geografische spreiding. Daarom is het ook niet te verwonderen dat de geschatte wereldwijde emissies van Hg afkomstig van vulkanen variëren van ongeveer 1 ton per jaar [Ferrara, 2000] tot meer dan 800 ton per jaar [Varekamp, 1986].

Aangezien er geen directe methodes bestaan voor het meten van de flux van Hg afkomstig van vulkanen, wordt deze gerelateerd aan de SO<sub>2</sub>-uitstoot, die wel direct kan gemeten worden. Op basis van een inventaris van de vulkanische activiteit tussen 1980 en 2000 van een groot aantal vulkanen werd de gemiddelde jaarlijkse flux geschat op 57 ton gedurende uitbarstingen en op 37,6 ton voor ontgassing, met grote variaties tussen de individuele vulkanen. Wordt er tevens rekening gehouden met vulkanen waarvoor geen SO<sub>2</sub>-fluxen gemeten werden om politieke, logistieke of economische redenen, dan wordt de tijdsgemiddelde jaarlijkse uitstoot van Hg afkomstig van vulkanen geschat op 112 ton [Nriagu, 2003]. Bij deze schatting werd aangenomen dat het meeste Hg in gasvormige toestand wordt

uitgestoten, maar dat is niet altijd het geval [Nakagawa, 1999]. De gemiddelde jaarlijkse flux van Hg, afkomstig van vulkanen, wordt weergegeven in Tabel 2.3. voor verschillende regio's in de wereld. De vorige schattingen, die enorm varieerden, waren gebaseerd op de observaties van slechts enkele vulkanen.

**Tabel 2.3.** Jaarlijkse flux van Hg afkomstig van vulkanen in verschillende regio's van de wereld [Nriagu, 2003].

Regio	Hg flux / ton jaar <sup>-1</sup>
Antarctica	0,1
Australië	4,1
Zuidoost-Azië	27,2
Japan en Noord-Azië	3,4
Europa en West-Azië	3,1
Afrika	2,3
Noord-Amerika (Hawaii en Mexico inbegrepen)	24,0
Zuid- en Centraal-Amerika	29,0

### 2.3.1.3. Ontgassing van geologische of natuurlijk aangerijkte Hg-bodems

Oppervlakken die geologisch of natuurlijk aangerijkt zijn in Hg, zijn in het algemeen geassocieerd met tectonische plaatgrenzen, recent vulkanisme, (edele en onedele) metaalmineralisatie en hydro- en geothermische processen. Deze geologische plaatsen waar Hg aangerijkt is in het substraat zijn mondiaal verspreid in drie brede gordels. Eén gordel strekt zich uit van de zuidelijke tip van Zuid-Amerika langs de westerse kant van Zuid-, Centraal- en Noord-Amerika tot Alaska. Deze gordel loopt dan westwaarts naar Noordoost-Azië en splitst zich in het noorden van Japan. Eén deel volgt de eilandenboog door Japan, de Filipijnen en Indonesië tot Nieuw-Zeeland en oostelijk Australië. Het tweede deel volgt de Himalaya en alpiene gordels en eindigt in Spanje. De depositie van Hg in hydrothermische afzettingen op de zeebodem toont aan dat mid-oceanruggen belangrijke bronnen van Hg in de oceanen kunnen zijn. 's Werelds belangrijkste Hg-afzettingen worden gevonden in de mediterrane regio, d.i. Almaden in Spanje, Monte Amiata in Italië en Idria in Slovenië. Bovendien kunnen sommige sedimentaire gesteenten, vooral leisteen en deze die organisch materiaal bevatten, aangerijkt zijn in Hg [Rasmussen, 1998]. Een substraat wordt als aangerijkt beschouwd wanneer het meer dan  $0,1 \mu\text{g Hg g}^{-1}$  bevat. Deze waarde werd zo gekozen omdat de gemiddelde bovenkorst een abundantie van  $\sim 0,06 \mu\text{g g}^{-1}$  Hg heeft en vulkanische gesteenten een gemiddelde concentratie van  $\sim 0,08 \mu\text{g g}^{-1}$  aan Hg hebben. Oppervlakken met natuurlijke Hg-aanrijking kunnen onderverdeeld worden in twee types, nl. deze met een voldoende hoge Hg-concentratie om te

ontmijnen of te prospecteren ( $> 50 \mu\text{g g}^{-1}$ ), en deze met lagere concentraties ( $0,1$  tot  $\sim 50 \mu\text{g g}^{-1}$ ) die verspreid zijn over grote oppervlakten [Gustin, 2000a].

Er wordt algemeen een waarde van ongeveer  $1,5 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  aangewend om de Hg-emissies voor de mondiale natuurlijk aangerijkte Hg-zones te schatten [Lindqvist, 1991]. Recente in situ metingen van Hg-emissies van natuurlijk aangerijkte substraten zijn  $1$  tot  $5$  grootteordes hoger dan waarden gebruikt in globale modellen [Gustin, 2000b]. Zo worden in situ waarden gemeten van  $10$  tot  $1000$ den  $\text{ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  voor natuurlijk aangerijkte oppervlakken. In het westen van de VS zijn twee grote geologische afzettingen met Hg-mineralisatie gevonden: één bevat silica-carbonaat wijzigingen in mafisch vulkanisch gesteente dat te wijten is aan regionaal metamorfisme, en een ander is geassocieerd met epithermische hydrothermische systemen waarin Hg wordt afgezet in aders en warmwaterbronnen. Voor het New Idria mijndistrict (Californië) werd op basis van fluxdata een totale jaarlijkse atmosferische flux van  $26 \text{ kg j}^{-1}$  of een emissiedebiet van  $135 \mu\text{g m}^{-2} \text{ j}^{-1}$  berekend; berekeningen op basis van bodemconcentratie-data schatten de jaarlijkse flux op  $16 \text{ kg j}^{-1}$  of  $83 \mu\text{g m}^{-2} \text{ j}^{-1}$  [Gustin, 2000a]. De fluxen van deze kleine oppervlakte naar de atmosfeer overschrijden in grote mate deze, die verwacht te worden afgezet op het oppervlak via droge depositie. Ze zijn ook hoger dan de waarden gebruikt voor natuurlijk aangerijkte oppervlakken in globale modellen. Factoren die de emissie van substraat beïnvloeden zijn temperatuur, Hg-species en -concentratie, invallend licht, turbulentie, bodemgasconcentraties en neerslag.

Methodes om in situ fluxen van Hg naar de atmosfeer te bepalen zijn veldfluxkamers [Schroeder, 1989; Kim, 1995; Poissant, 1999], micrometeorologische methoden [Lindberg, 1995; Meyers, 1996] en laboratorium gasuitwisselingskamers [Gustin, 1997]. Deze laatste werden gebruikt om een minimale schatting van de flux te maken en factoren die Hg-emissies van substraten controleren kwantitatief te karakteriseren. Gemiddeld zijn de fluxen afgeleid van de micrometeorologische methoden drie maal hoger dan deze afgeleid van fluxkamers en sommige emissies afgeleid van veldfluxkamers verschillen tot soms een grootteorde van elkaar [Gustin, 1999]. Hieruit werd afgeleid dat het experimentele design van de veldkamers de grootte van de gemeten Hg-emissies significant beïnvloedt en dat de fluxen afgeleid van veldkamers onder sommige omstandigheden niet representatief zijn voor een onbeperkt natuurlijk systeem. Ook werd gevonden dat heterogeniteit in sites, zoals Hg concentraties van het substraat en bodemporositeit, evenals omgevingscondities, de grootte van de fluxen beïnvloeden voor zowel veldkamers als micrometeorologische methoden. Ze vertonen echter een gelijkaardige respons ten opzichte van omgevingscondities zoals neerslag, temperatuur en licht [Gustin, 1999].

### **2.3.1.4. Ontgassing uit oppervlaktewateren**

Verscheidene studies hebben uitgewezen dat de vervluchtiging van elementair Hg uit oppervlaktewateren voornamelijk afhankelijk is van [Pirrone, 2001],

- 1) de concentratie van Hg in het oppervlaktewater,
- 2) de zonnestraling, welke verantwoordelijk is voor de fotoreductie van geoxideerd Hg dat voorhanden is in de bovenwatermicrolaag en
- 3) de temperatuur van de bovenste watermicrolaag en lucht boven het oppervlaktewater.

De vervluchtiging van kwik uit meeroppervlakken is in het algemeen groter dan deze geobserveerd boven de zee.

In § 2.4.5.2. wordt verder ingegaan op de ontgassing vanuit oppervlaktewateren.

## **2.3.2. Antropogene bronnen**

### **2.3.2.1. Algemeen**

[Devolder, 1991]

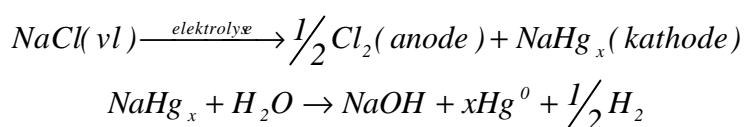
Gezien de unieke fysische en chemische eigenschappen wordt Hg in tal van toepassingsgebieden gebruikt, waardoor deze tevens antropogene bronnen worden van Hg in het milieu. De belangrijkste antropogene bronnen zijn:

- 1) Chloor-alkali-industrie (zie § 2.3.2.1.1.)
- 2) Verbranding van fossiele brandstoffen (zie § 2.3.2.1.2.)
- 3) Verbranding van huishoudelijk en industrieel afval, zoals farmaceutische producten
- 4) Papier- en pulpindustrie (organokwikverbindingen als antikleefmiddel)
- 5) Mijnbouw en raffinage, waaronder non-ferro-, ferro- en fosfaatmeststoffenindustrie en goud- en zilverontginning (zie § 2.3.2.3.)
- 6) Verfindustrie: organokwikverbindingen als bactericiden en fungiciden
- 7) Laboratoria, ziekenhuizen en tandheelkundige toepassingen (zie § 2.3.2.1.3.)
- 8) Cementindustrie: uit grondstoffen door verbranding bij hoge temperatuur
- 9) Agrarisch gebruik van pesticiden: vooral fenyl- en alkylHg-verbindingen
- 10) Katalyse (zie § 2.3.2.1.4. en § 2.5.4.)
- 11) Elektrische industrie: in lampen, schakelaars, batterijen,...
- 12) Waterzuiveringsinstallaties

Enkele hiervan worden verder besproken.

### 2.3.2.1.1. **Chloor-alkali-industrie**

Een groot deel van het chloorgas wordt geproduceerd door elektrolyse van NaCl, waarbij men gebruik maakt van Hg-cellen, waarin elementair Hg gebruikt wordt als vloeibare kathode.



Hg circuleert in een gesloten systeem en wordt onbepaald hergebruikt. Toch is er verlies van Hg, te wijten aan de omstandigheden van de uitvoering, waardoor dit een bron is van emissies zowel naar lucht als naar water. De uitstoot van deze industrie is echter in de loop der jaren enorm verminderd doordat ook alternatieve kwikvrije methoden gebruikt worden, zoals het membraanproces.

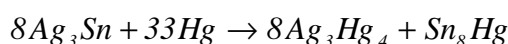
### 2.3.2.1.2. **Fossiele brandstoffen**

Niettegenstaande de concentratie aan Hg in fossiele brandstoffen laag is, is de totale emissie immens door het enorme verbruik ervan. Het voorkomen van Hg in steenkool vindt zijn oorsprong in het feit dat Hg vast zit in de organische matrix van de vegetatie die werd omgezet tot steenkool. Bij verbranding komt 90% van het Hg in de lucht terecht, 10% blijft in de as. Steenkool bevat gemiddeld 3 mg kg<sup>-1</sup>, terwijl petroleum en aardgas minder dan 0,05 mg kg<sup>-1</sup> Hg bevatten.

### 2.3.2.1.3. **Laboratoria, ziekenhuizen en tandheelkundige toepassingen**

Hg wordt gebruikt in ontsmettingsmiddelen, reagentia voor bepalingen, verdovingsmiddelen, lensvloeistof, amalgaamtandvullingen en tal van toestellen zoals o.a. baro-, mano- en thermometers.

Amalgaam is het oudste en het meest gebruikte vulmiddel voor tanden en kiezen. Tegenwoordig bestaat een amalgaam uit kwik (50%), zilver (35%), tin (13%), koper (2%), en kleine hoeveelheden indium (< 2%), zink (< 2%) en palladium (< 0,5%). Het amalgaam wordt gemaakt door metallisch kwik te mengen met een poedervormige legering van zilver, tin en koper [van Zundert, 1997]. De belangrijkste redoxreactie die optreedt is:



Als er koper aanwezig is, gaat ook volgende reactie door:



In tandartspraktijken kan een verhoogde concentratie aan Hg in de lucht vastgesteld worden, en ondanks het feit dat tandartsen verplicht zijn een amalgaamscheider te hebben, komt nog veel Hg in het oppervlaktewater terecht.

#### **2.3.2.1.4. Katalyse**

Hg-verbindingen, zoals oxiden, chloriden en sulfiden, worden in de chemische industrie gebruikt als katalysator bij de bereiding van o.a. acetaldehyde en vinylchloride uit acetyleen en in de productie van synthetische polymeren. Het drama dat zich afspeelde in Minamata, Japan, als gevolg hiervan wordt besproken in § 2.5.4.

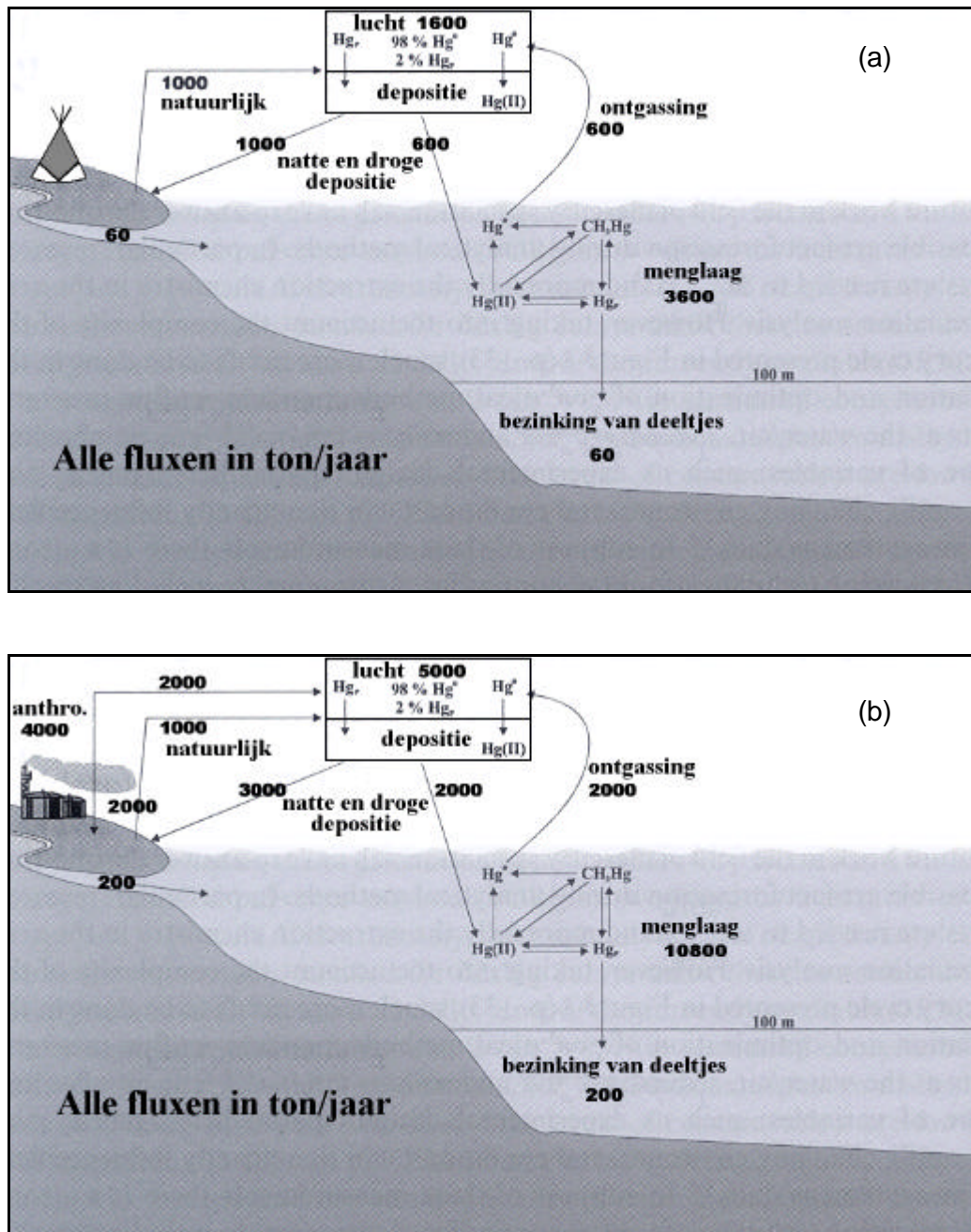
### **2.3.2.2. Antropogene emissies naar de atmosfeer**

#### **2.3.2.2.1. Cyclus van Hg afkomstig van antropogene emissies**

Er wordt geschat dat de antropogene emissies gedurende de voorbije 100 jaar de concentraties aan Hg in de atmosfeer en in de oppervlaktelaag van de oceaan verdrievoudigd hebben. Dit heeft als gevolg dat tweederde van de huidige Hg-fluxen (zoals depositie naar land en oceaan) direct of indirect van antropogene oorsprong zijn [Mason, 1994]. In Figuren 2.1. (a) en (b) zijn respectievelijk de preï ndustriële Hg-budgetten en -fluxen en de huidige globale Hg-cyclus, met antropogene invloeden op de Hg-budgetten en -fluxen weergegeven. Deze modellen zijn gebaseerd op beperkte data en de onzekerheid op de fluxen kan een factor 2 of meer zijn.

Over het algemeen variëren schattingen van de huidige jaarlijkse hoeveelheden Hg geëmitteerd in de lucht door menselijke activiteit tussen 3600 en 4500 ton, wat 50 tot 75% vertegenwoordigt van de jaarlijkse input (6000 tot 7500 ton) naar de atmosfeer van alle bronnen. Ongeveer de helft van de antropogene emissies (2000 ton) neemt deel aan de globale Hg-cyclus, terwijl de andere helft lokaal wordt afgezet (zie Figuur 2.1. (b)).

Van de geschatte 200000 ton Hg geëmitteerd naar de atmosfeer sedert 1890, blijft 189000 ton (95%) in landbodems, 7200 ton in oppervlaktewaters van de oceaan (3,6%), terwijl 3400 ton (1,7%) aan de atmosfeer werd toegevoegd [Fitzgerald, 1995]. De atmosferische kwikbelading is dus gestegen met een factor 3 gedurende de laatste 100 jaar met een huidige stijging van ongeveer 0,6% per jaar (ca.  $0,01 \text{ ng m}^{-3} \text{ j}^{-1}$ ).



**Figuur 2.1.** De globale Hg-cyclus met (a) preï ndustriële Hg-budgetten en -fluxen en (b) huidige Hg-budgetten en -fluxen [Horvat, 2001] aangepast van [Fitzgerald, 1996], origineel van [Mason, 1994].

### 2.3.2.2.2. Evolutie van antropogene emissies

Er is een grote bezorgdheid over de stijgende omgevingsconcentraties van Hg op lokale/stedelijke en regionale schaal, die voornamelijk te wijten zijn aan stijgende Hg-emissies van de grootste antropogene bronnen, nl. de verbranding van fossiele brandstoffen en afvalverbrandingsovens. Recente schattingen van antropogene Hg-emissies naar de atmosfeer

in verschillende regio's van de wereld vertonen gedurende het laatste decennium een verschillende trend: Hg-emissies van ontwikkelde landen vertonen een stijging van 4,5-5,5% per jaar tot 1989 en zijn sindsdien ongeveer constant gebleven, terwijl in de ontwikkelingslanden de Hg-emissies continu en gestaag stijgen met een snelheid van 2,7-4,5% per jaar [Pirrone, 1996; 1998].

Tot voor de politieke veranderingen in Oost-Europa in de jaren 1990, werden de totale Europese antropogene Hg-emissies geschat op ongeveer 700 ton per jaar. De vermindering in Hg-emissies afkomstig van verbrandingsbronnen, alsook van andere industriële bronnen in Centraal- en Oost-Europa, zijn te wijten aan een algemene vermindering van de industriële activiteiten en de resulterende vermindering in het verbruik van ruwe materialen. Deze verminderingen zijn verbonden met de verandering van economie van een centraalgeplande naar een vrijmarkteconomie. In 1987 en 1988 waren de chloor-alkali-fabrieken in Oost-Duitsland en steenkoolverbrandingseenheden zonder reinigingssysteem voor de rookgassen in Oost-Duitsland en Tsjechoslovakije de dominerende bronnen en vertegenwoordigden samen bijna 40% van de totale antropogene emissies in Europa [Petersen, 1995]. Driekwart van de emissievermindering kan op rekening van de vermindering van de industriële activiteiten in die landen geschreven worden. Als gevolg hiervan werden de Hg-emissies in 1990 gereduceerd tot ongeveer 450 ton per jaar. In vergelijking met SO<sub>2</sub> en NO<sub>x</sub>, vertonen de Hg-emissies in Europa nog altijd een duidelijke geografische distributie, gekarakteriseerd door één enkele zeer uitgesproken emissiepiek in Centraal-Europa, die duidelijk weergegeven wordt in bijna alle modellen die Hg-concentraties en -depositie voorspellen [Petersen, 2001].

Ongeveer driekwart van de totale globale antropogene emissies in 1995 (t.o.v. 60% in 1990) kwam van de verbranding van fossiele brandstoffen, in het bijzonder van koolverbranding in China, India en Noord- en Zuid-Korea. Deze grotere emissies afkomstig van de verbranding van fossiele brandstoffen zijn te wijten aan een verhoging van verbranding voor de productie van elektriciteit en voor verwarming in vergelijking met 1990. Terwijl de Hg-emissies in Europa en in Noord-Amerika wezenlijk verminderd zijn, zijn deze in Azië en voornamelijk in China en India aanzienlijk gestegen. In het algemeen dragen de Aziatische landen ongeveer 56% bij tot de globale emissies van Hg in de atmosfeer. Europa en Noord-Amerika vertegenwoordigen minder dan 25% [Pacyna, 2002].

In Tabel 2.4. worden de globale emissies van totaal Hg voor de belangrijkste antropogene bronnen in 1995 weergegeven. Deze gegevens dienen echter met omzichtigheid geïnterpreteerd te worden. De gegevens voor de emissieschattingen van afvalverbranding waren slechts voor een aantal landen beschikbaar, waardoor deze data onvolledig en ruim onderschat zijn. In Zuid-Amerika is de goudproductie een belangrijke bron van emissie naar de atmosfeer. Zo is dit tegenwoordig de belangrijkste bron geworden in Brazilië (84%), gevolgd door de chloor-alkali-industrie als tweede grootste bron [Lacerda, 1997b]. De accuratesse van



deze globale schattingen voor de individuele bronnen werd door de auteurs vastgesteld op  $\pm 25\%$  voor de stationaire verbranding van fossiele brandstoffen, op  $\pm 30\%$  voor non-ferro metaalproductie, op  $\pm 30\%$  voor cementproductie, op  $\pm 30\%$  voor ijzer- en staalproductie en tot een factor 5 voor afval [Pacyna, 2002].

**Tabel 2.4.** Globale emissies van totaal Hg naar de atmosfeer voor de belangrijkste antropogene bronnen in 1995 (in ton) [Pacyna, 2002].

Continent	Stationaire verbranding	Non-ferro metaal-productie	Ruw ijzer- en staal-productie	Cement-productie	Afval	Totaal
Europa	185,5	15,4	10,2	26,2	12,4	249,7
Afrika	197,0	7,9	0,5	5,2		210,6
Azië	860,4	87,4	12,1	81,8	32,6	1074,3
Noord-Amerika	104,8	25,1	4,6	12,9	66,1	213,5
Zuid-Amerika	26,9	25,4	1,4	5,5		59,2
Australië en Oceanië	99,9	4,4	0,3	0,8	0,1	105,5
<b>Totaal 1995</b>	<b>1474,5</b>	<b>165,6</b>	<b>29,1</b>	<b>132,4</b>	<b>111,2</b>	<b>1912,8</b>
<b>Totaal 1990<sup>a</sup></b>	<b>1295,1</b>	<b>394,4</b>	<b>28,4</b>	<b>114,5</b>	<b>139,0</b>	<b>2143,1<sup>b</sup></b>

<sup>a</sup> Schattingen van maximumwaarden, die aanzien worden als dichtst bij de best geschatte waarde.

<sup>b</sup> De totale emissie geschat voor 1990 bevat ook 171,7 ton Hg-emissie van chloor-alkali-productie en andere minder belangrijke bronnen.

### 2.3.2.2.3. *Emissie van verschillende Hg-species*

De hoofdcomponent die in de atmosfeer geëmitteerd wordt, is gasvormig elementair Hg, dat ongeveer 53% van de totale emissies vertegenwoordigt, gevolgd door divalent gasvormig Hg met 37%. Deeltjesvormig Hg draagt slechts ongeveer 10% bij tot de totale emissie [Pacyna, 2002]. Schattingen van de bijdrage van de belangrijkste Hg-species tot de totale emissie naar de atmosfeer worden in Tabel 2.5. weergegeven voor de belangrijkste antropogene bronnen.

Niettegenstaande het emissieproces gedurende afvalverbranding vergelijkbaar is met dat gedurende de verbranding van fossiele brandstoffen, wordt meer geoxideerd Hg verwacht van afvalverbrandingsovens door het hoger gehalte aan chloor in het afval in vergelijking met fossiele brandstoffen [Pacyna, 1995].

**Tabel 2.5.** Bijdrage (%) van de verschillende Hg-species tot de totale emissie van Hg naar de atmosfeer door de belangrijkste antropogene bronnen in 1995 [Pacyna, 2002].

Antropogene bronnen		Hg <sup>0</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Deeltjesvormig Hg
Koolverbranding	Elektriciteitscentrales	50	40	10
	Residentiële verwarming	50	40	10
	Olieverbranding	50	40	10
Cementproductie		80	15	5
Non-ferro metalen	Lood	80	15	5
	Zink	80	15	5
Ruw ijzer		80	15	5
NaOH		70	30	0
Afval		20	60	20
Andere		80	15	5
<b>Gemiddelde</b>		<b>64</b>	<b>28,5</b>	<b>7,5</b>

#### 2.3.2.2.4. *Luchtverontreiniging in Arctica*

Emissiebronnen van Europees Azië dragen voor meer dan de helft bij tot de luchtverontreiniging in Arctica. De belangrijkste bronregio's zijn het Oeral- en het Norilsk-gebied (die belangrijker zijn voor de contaminatie van de atmosfeer boven Alaska en Canadees Arctica), Kola Peninsula (dat meer bijdraagt tot Noors Arctica) en de industriële gebieden in Centraal-Europa. De Europese en Noord-Amerikaanse bijdragen tot Arctica zijn lager dan de Russische bronnen. De eerstgenoemde zijn echter de belangrijkste voor de contaminatie van de subarctische regio's, zoals het noorden van Scandinavië en het noordelijk deel van Canada [Pacyna, 1995]. Modellen tonen dat tot 50% van de verschillende luchtpolluenten in Arctica gedurende winter en zomer afkomstig is van de verbranding van fossiele brandstoffen. Dit wordt bevestigd door studies in het zuiden van Scandinavië waar een sterke correlatie is gevonden tussen Hg en roetkoolstof en sulfaat, wat wijst op een verband tussen de atmosferische Hg-belading in Scandinavië en de Centraal-Europese antropogene activiteiten, zoals verbranding van fossiele brandstoffen en afvalverbranding [Petersen, 1995].

#### 2.3.2.3. **Hg-emissies door goud- (en zilver-)ontginning**

Het gebruik van Hg voor de mijnbouw om edelmetalen te amalgameren en te concentreren dateert waarschijnlijk al van bij de Feniciërs en Carthagen, die Hg van de Almadénmijn in Spanje commercialiseerden sinds 2700 v. Chr. De technologie van het amalgamatieproces voor goud- en zilverontginning werd als eerste wijdverspreid gebruikt door de Romeinen. Door de ontdekking van het 'patio'-proces in Spaans koloniaal Amerika, werden goud en zilver op grote schaal geproduceerd, vooral in Amerika maar ook in Australië, Zuidoost-

Azië en zelfs in Engeland. Het Hg dat hierbij in de biosfeer uitgestoten werd, was meer dan 260000 ton van 1550 tot 1930, tot de zilverreserves in Spaans koloniaal Amerika bijna uitgeput waren en Hg-amalgamatie vervangen werd door het meer efficiënte cyanidatieproces. [Lacerda, 1997a]. Na de ontwikkeling van cyanidatie voor ontginning van goud in ertsafzettingen van lage graad, verdween goudamalgamatie als een belangrijke mijnbouwtechnologie tot de jaren 1970. In Brazilië werd goud voor het eerst ontdekt in 1552, maar de commerciële exploitatie startte slechts in 1700 met de ontdekking van rijke velden in Centraal-Brazilië. Voor de exploitatie van deze grote afzettingen waren geen concentratiestappen nodig. Van 1690 tot 1850 werden enkel gravimetrische scheidingsprocedures aangewend om de grote gouddeeltjes te extraheren. Hg werd hier geïntroduceerd voor de ontginning van ertsafzettingen van lage graad [Lacerda, 1997b].

De buitengewone stijging van de goudprijs en de verslechtering van de sociaal-economische situatie in de derde wereld in de jaren 1970, heeft tot een nieuwe 'gold rush' geleid in het zuidelijk halfrond, waardoor het weer economisch haalbaar werd om te prospecteren voor sedimenten en bodems met een laag gehalte aan goud [Hanai, 1993].

Na een gravimetrische preconcentratiestap van de zwaarste fractie van riviersediment, bodemerts of ertsgesteente, wordt Hg gebruikt om de fijne gouddeeltjes door amalgamatie af te scheiden. Na de scheiding van het erts wordt het amalgaam geroosterd, in het algemeen in openlucht, waarbij de Hg-damp in de atmosfeer terecht komt. In het Amazonegebied worden residu's van dit procédé in de rivieren gedumpt. Hg-amalgamatie is tegenwoordig de meest gebruikte techniek voor de goudproductie in Zuid-Amerika (en voornamelijk in het Amazonegebied), China, Zuidoost-Azië en in sommige Afrikaanse landen [Lacerda, 1997a].

De Hg-uitstoot naar het milieu loopt op tot 460 ton per jaar. Hiervan wordt ongeveer 300 ton geëmitteerd naar de atmosfeer, 160 ton gaat naar bodems en waters, in het bijzonder achtergelaten als gecontamineerd afval, vanwaar het Hg eventueel kan geremobiliseerd worden. Wanneer deze uitstoot vergeleken wordt met andere antropogene bronnen, vertegenwoordigt dit ongeveer 10% van de globale antropogene emissies, maar deze bijdrage werd nooit opgenomen in globale modellen van de Hg-cyclus in de biosfeer. Daarbij komt nog dat het meeste Hg uitgestoten door goud- en zilverontginning gedurende de laatste 500 jaar, ruwweg 300000 ton, nog steeds aan de globale Hg-cyclus kan deelnemen door remobilisatie van verlaten stortens en andere gecontamineerde plaatsen.

De concentraties aan Hg in rivieren en bodemsedimenten, die blootgesteld worden aan lozing afkomstig van goudontginning, kunnen sterk verhoogd zijn [Appleton, 1999; 2001; Callahan, 1994]. In Noord- en Zuid-Amerika werden concentratiewaarden tot  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  [Pfeiffer, 1989; 1991, Lacerda, 1998] en in de Filippijnen tot  $2900 \mu\text{g L}^{-1}$  [Appleton, 1999] in rivieren teruggevonden, terwijl concentraties voor niet vervuild zoetwater liggen tussen  $0,005$  en  $0,05 \mu\text{g Hg L}^{-1}$ . Achtergrondconcentraties voor bodemsediment in niet-gecontamineerde omgeving

variëren in het algemeen tussen 0,1-0,4 mg kg<sup>-1</sup>, terwijl in gecontamineerde omgeving door goudontginning Hg-concentraties tot 157 mg kg<sup>-1</sup> in Brazilië werden gevonden [Malm, 1990; Lacerda, 1998].

### 2.3.2.4. Emissies in Vlaanderen

[VMM, 2002a]

In Vlaanderen is de chloor-alkali-industrie de belangrijkste bron voor antropogene emissies naar de lucht. Een ander belangrijk deel komt van de energiesector. In Tabel 2.6. wordt de procentuele bijdrage van de verschillende sectoren tot de lozingen van Hg in de lucht voorgesteld. In 2002 dienden de emissies gereduceerd te worden tot 50% t.o.v. 1995 (kortetermijndoelstelling, KTD). In 2001 was de reductie reeds 45%. De middenlangetermijndoelstelling (MLTD) voorziet een reductie van 70% in 2010 t.o.v. 1995.

**Tabel 2.6.** Procentuele bijdrage van de verschillende sectoren tot de lozingen van Hg in de lucht in Vlaanderen, 2001 [VMM, 2002a].

Sector	Procentuele bijdrage / %
bevolking	0
industrie	50
energie	44
landbouw	0
verkeer en vervoer	0
handel en diensten	7

Voor de lozingen naar het oppervlaktewater werd voor Hg een reductie met 70% voorgesteld voor 2002 t.o.v. 1985 (KTD). In 2001 werd een reductie met 80% gerealiseerd. Voor 2010 wordt een verdere halvering van de emissies van 1998 voorgesteld (MLTD).

**Tabel 2.7.** Procentuele bijdrage van enkele niet-toewijsbare bronnen tot de lozingen van Hg in het oppervlaktewater in Vlaanderen, 2001 [VMM, 2002a].

Bron	Procentuele bijdrage / %
tandartsen	60
natte depositie	7
bodemerosie	9

In Tabel 2.7. wordt de procentuele bijdrage van enkele niet-toewijsbare bronnen tot de lozingen van Hg in het oppervlaktewater voor Vlaanderen in 2001 weergegeven. Met niet-toewijsbare lozingen worden die emissies naar het oppervlaktewater bedoeld welke niet vervat zijn in of berekend kunnen worden uit de meetgegevens van VMM. Deze bedragen ruim 75%

van de totale emissie van metalen (As (niet-metaal), Cd, Cr, Hg, Pb, Cu, Ni en Zn) naar het oppervlaktewater.

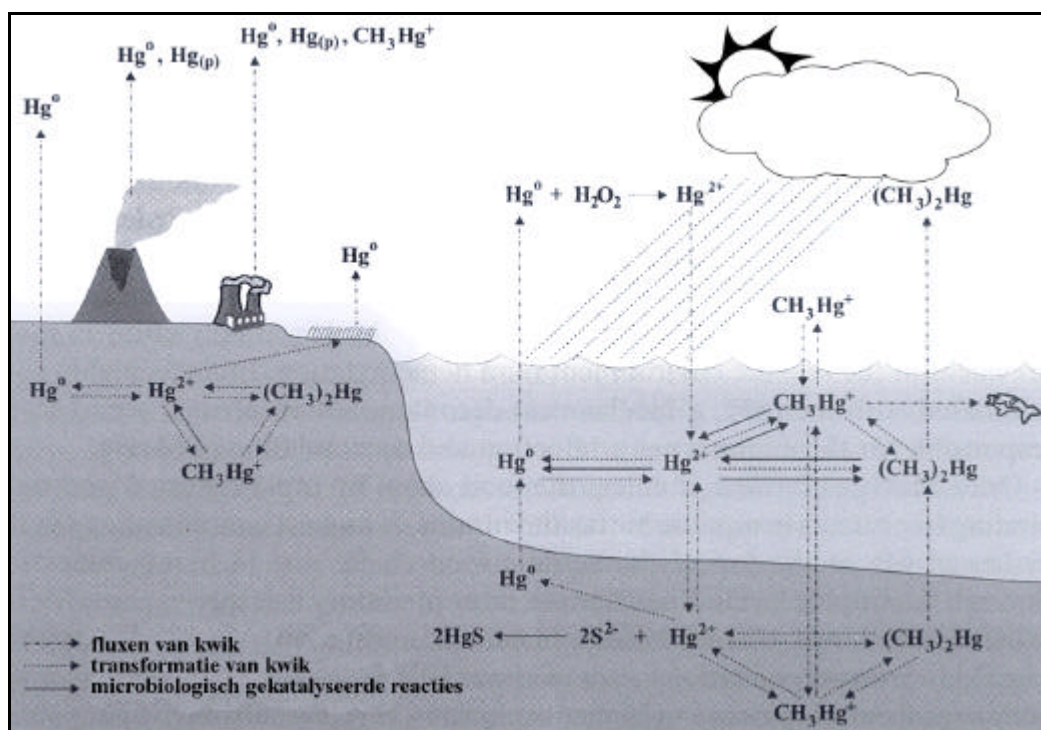
## 2.4. Biogeochemische cyclus van kwik: voorkomen en interacties tussen de milieucompartimenten

### 2.4.1. Algemeen

In het milieu komt kwik voor onder een aantal verschillende fysische en chemische vormen, die een grote verscheidenheid aan eigenschappen hebben. De biogeochemische omzetting tussen deze verschillende vormen vormt de basis voor het complexe verspreidingspatroon van Hg in lokale en globale cycli en voor de biologische aanrijking en effecten.

De globale Hg-cyclus wordt aanzienlijk bepaald door de uitwisseling van gasvormige Hg-species tussen atmosfeer en omgevingsoppervlakken zoals bodem, water en vegetatie. Kwik komt in de atmosfeer voornamelijk voor als elementair Hg met een verblijftijd van ongeveer 1 jaar [Lindqvist, 1991]. Fysische verwijderingsprocessen worden pas belangrijk na oxidatie. In geoxideerde vorm is Hg wateroplosbaar en zal gemakkelijk door droge en natte depositieprocessen uit de atmosfeer verwijderd worden. Eens kwik geoxideerd is, kan het gemethyleerd worden en wordt het dus toegankelijk voor bioaccumulatie. Oxidatie kan gebeuren in de gasfase, in waterige fase of heterogeen aan aërosoloppervlakken [Gårdfeldt, 2001b]. Geoxideerd Hg, dat dus de hoofdcomponent is in de depositie naar wateroppervlakken [Lindqvist, 1991], kan enerzijds gereduceerd worden door zowel biotische processen, d.i. enzymatisch gekatalyseerd door micro-organismen [Mason, 1995b], als abiotische processen [Allard, 1991] tot  $\text{Hg}^0$ , dat dan uit het wateroppervlak kan vervluchtigen. Een aantal studies suggereren dat de directe reductie van  $\text{Hg}^{2+}$  de belangrijkste bron van  $\text{Hg}^0$  in de menglaag is [Mason, 1995b; Fitzgerald, 1994], terwijl demethylatie de voornaamste bron is van  $\text{Hg}^0$  in waters met een laag zuurstofgehalte [Mason, 1993]. Door de vorming van  $\text{Hg}^0$  wordt een deel van het  $\text{Hg}^{2+}$  verwijderd, dat anders gemethyleerd zou kunnen worden [Fitzgerald, 1994], waardoor dit proces een belangrijke rol speelt in de biogeochemische cyclus van Hg in aquatische systemen [Mason, 1995b]. Anderzijds kan  $\text{Hg}^{2+}$  gevangen worden door deeltjes, waarbij fracties van deze deeltjes naar de bodem van het actueel watersysteem getransporteerd worden, waar het Hg kan getransformeerd worden in organische vormen door micro-organismen, m.a.w. gemethyleerd zodat het beschikbaar komt voor bioaccumulatie [Mason, 1995a; Compeau, 1985]. Methylatie van anorganisch Hg vindt plaats in sedimenten, in de waterkolom, in bodems

en door humus- en fulvusmateriaal. Methylatie kan zowel in aërobe als in anaërobe omstandigheden plaatsvinden, met maximum methylatie in oxiderende anaërobe zones. In Figuur 2.2. wordt de algemene Hg-cyclus in de biosfeer voorgesteld.



**Figuur 2.2.** Hg-cyclus in de biosfeer [Horvat, 2001; aangepast van [Barkley, 1992].

Tegenwoordig dragen directe antropogene emissies tot 40% bij aan de totale Hg-input naar de atmosfeer. Een bijkomende 20% is het gevolg van antropogene emissies in het verleden die nu gereëmitteerd worden uit oceanen en landsystemen. Simulaties tonen aan dat ongeveer de helft van de Hg-emissies naar de atmosfeer afkomstig van antropogene bronnen, bijdraagt tot de globale cyclus en dat ongeveer de helft afgezet wordt op lokale of regionale schaal (zie Figuur 2.1.(b)). 60% van de directe of gerecycleerde component draagt bij tot de Hg-belading in de atmosfeer hoewel 77% van de huidige dagelijkse input direct of indirect van antropogene origine is. Recente studies wijzen dan ook op de belangrijkheid van emissies afkomstig van natuurlijke oppervlakken en reëmissie van Hg, dat voordien afgezet was en een antropogene oorsprong had (indirecte antropogene bron). Velen concluderen dat de som van de natuurlijke en de indirecte antropogene emissies van dezelfde grootteorde is als de industriële emissies [Fitzgerald, 1995].

De relatieve belangrijkheid van oceanen en oppervlaktewaters voor atmosfeer-wateroppervlak-uitwisseling van omgevingskwik staat nog ter discussie, omdat deze compartimenten potentieel significante globale reserves voor atmosferisch Hg vertegenwoordigen [Ebinghaus, 2001]. De oppervlaktelaag van de oceaan heeft nu een 3 keer

hogere concentratie dan natuurlijk, met als gevolg dat twee derde van de emissies uit de oceaan eigenlijk van antropogene oorsprong zijn [Hudson, 1995]. Aangezien het meeste Hg afgezet in de oceanen, gerecycleerd wordt naar de atmosfeer, wordt de landelijke omgeving de voornaamste sink [Fitzgerald, 1995]. Zweedse studies [Lindqvist, 1991] suggereren ook dat minder dan 30% van de atmosferische Hg-depositie in een stroomgebied een meer bereikt.

In Tabel 2.8. worden de achtergrondgehalten voor kwik weergegeven in de verschillende milieucompartimenten.

**Tabel 2.8.** Achtergrondgehalten van kwik in het milieu [Devolder, 1991; TWG,1990].

<b>Milieucompartiment</b>	<b>Achtergrondgehalte</b>
<b>Water</b>	<b>ng L<sup>-1</sup></b>
ocean	0,1-1
kustwater	5-10
estuaria	≤ 50
rivieren en meren	10-50
regenwater	
ocean	1
kust	10
continent	> 50
interstitieel sedimentwater	100
grondwater	50
drinkwater	< 25
<b>Atmosfeer boven:</b>	<b>ng m<sup>-3</sup></b>
ocean	< 1
niet-industriële en stedelijke gebieden	1-10
industriegebieden	10-1.000
koper-, kwik- en edelmetaalminen	tot 20.000
<b>Bodems en sedimenten</b>	<b>µg kg<sup>-1</sup> droge stof</b>
mariene sedimenten	20-60
toplaag van bodems	50

## 2.4.2. Hg in de atmosfeer

### 2.4.2.1. Hg-species in de atmosfeer

In de atmosfeer kunnen voornamelijk drie vormen van Hg onderscheiden worden: nl. elementair gasvormig Hg (Hg<sup>0</sup>), reactief gasvormig Hg (RGM = reactive gaseous mercury) en deeltjesvormig Hg (TPM = total particulate mercury). RGM wordt gedefinieerd als wateroplosbare kwikspecies, met voldoende hoge dampspanning om in de gasfase te kunnen

bestaan. De reactieve term refereert naar de capaciteit van tinchloride om deze species in waterige oplossingen te reduceren zonder voorbehandeling (zie § 3.2.4.2.). De meest aannemelijke kandidaat voor RGM species is  $\text{HgCl}_2$  en mogelijk andere divalente Hg-species [Munthe, 2001]. TPM bestaat uit Hg, gebonden of geadsorbeerd aan atmosferische deeltjes of aërosolen. Verschillende componenten zijn mogelijk zoals  $\text{Hg}^0$  of RGM geadsorbeerd aan het aërosoloppervlak, divalente Hg-species die chemisch gebonden zijn aan het deeltje of die geïntegreerd zijn in het deeltje zelf [Brosset, 1987]. Totaal gasvormig Hg (TGM = total gaseous mercury) is voornamelijk samengesteld uit elementaire Hg-damp met geringe fracties aan andere (relatief) vluchtige species zoals  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  of  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  en vertegenwoordigt het grootste deel (> 99%) van de totale Hg-concentratie in lucht in afgelegen gebieden waar de TPM-concentratie gewoonlijk laag is.

De verschillende Hg-species zijn alomvertegenwoordigd in de atmosfeer. Achtergrondconcentraties aan TGM zijn gemiddeld  $1,5 \text{ ng m}^{-3}$  [Iverfeldt, 1991; Slemr, 1992]. Hogere concentraties worden gevonden in geïndustrialiseerde gebieden en dicht bij emissiebronnen. RGM en TPM variëren hoofdzakelijk in typische concentraties van 1 tot  $600 \text{ pg m}^{-3}$ , afhankelijk van de locatie [Keeler, 1995; Stratton, 1995]. De hoofdbronnen van RGM en TPM (zowel als  $\text{Hg}^0$ ) in stedelijke gebieden zijn fossiele brandstofverbranding en verbrandingsovens, maar secundaire vorming via reacties met  $\text{Hg}^0$  kan ook belangrijk zijn. TPM vertoont ook een seizoensgebonden trend, waarbij maximum concentraties gevonden worden in de winter [Keeler, 1995].

Een ander Hg-species van belang is methylkwik, niet voor de algemene atmosferische cyclus van Hg, daar het slechts aanwezig is in concentraties in het lage  $\text{pg m}^{-3}$  gebied ( $0,5\text{-}15 \text{ pg m}^{-3}$ ) in omgevingslucht, maar vooral door zijn toxiciteit en capaciteit om te bioaccumuleren in waterige voedselketens. MeHg werd ook geobserveerd in neerslag ( $0,01\text{-}0,5 \text{ ng L}^{-1}$ ). Aangezien het niet lijkt voort te komen uit directe antropogene verbrandingsemissies, is de bron van dit atmosferisch MeHg nog onbekend.

Net zoals MeHg, werd ook dimethylkwik (DMM) in lage concentratie in de lucht aangetroffen en dit als gevolg van ontgassing van uit diepe mariene opwellende zones (geothermische bronnen) [Bloom, 1996].

### 2.4.2.2. Verwijderingsprocessen uit de atmosfeer

RGM heeft een hoge droge depositieflux. Gewoonlijk wordt aangenomen dat deze vergelijkbaar is met deze van salpeterzuur [Petersen, 1995]. Doordat RGM-componenten wateroplosbaar zijn, worden deze ook efficiënt verwijderd uit de atmosfeer door natte depositie en hebben ze een atmosferische levensduur in de orde van dagen tot enkele weken [Schroeder, 1998]. Elementair Hg daarentegen heeft een relatief lange levensduur van 0,5 tot 2



jaar, te wijten aan zijn lage oplosbaarheid in water en zijn lage verwijderingsflux uit de atmosfeer via depositie en transformatie tot wateroplosbare species [Lindqvist, 1991; Slemr, 1992]. De depositie van  $\text{Hg}^0$  vermindert met toenemende afstand van de bron. Dit is niet het geval voor  $\text{Hg}^{2+}$ , dat kan gevormd worden gedurende het traject. Het aquatisch chemiemodel bereikt een steady-state in enkele seconden en wanneer  $\text{Hg}^0$  binnenkomt vanuit de gasfase wordt het geoxideerd en  $\text{Hg}^{2+}$  wordt geëmitteerd vanuit de waterige fase na het bereiken van een zekere concentratie.

Deeltjesvormig Hg wordt ook door droge en natte depositie uit de atmosfeer verwijderd. De verblijftijd van deeltjesvormig Hg in de atmosfeer is voornamelijk afhankelijk van de deeltjesgrootte, aard en relatieve vochtigheid van het aërosol en varieert van enkele uren tot verscheidene dagen [Schroeder, 1998]. De aanwezigheid van elementair koolstof in het stedelijk aërosol resulteert in  $\text{Hg}^{2+}_{\text{ads}}$ , terwijl een hoge Cl<sup>-</sup>-concentratie in het mariene aërosol leidt tot een hogere concentratie van  $\text{Hg}^{2+}_{\text{aq}}$  geassocieerd met de aërosolen. Het is duidelijk dat, in de nabijheid van de bron, de grootste bijdrage tot de droge depositieflux van Hg, zal gevormd worden door Hg, geassocieerd met deeltjes uitgestoten door de bron zelf [Forlano, 2000].

Deze 3 dominante species vertonen dus verschillende transportkarakteristieken, waarbij  $\text{Hg}^0$  in de lucht kan getransporteerd worden over zeer lange afstanden (10 tot 1000den km). Verwacht wordt dat RGM slechts verwijderd wordt uit de atmosfeer op enkele tientallen tot honderden km verwijderd van de bron en TPM op intermediaire afstanden afgezet wordt, afhankelijk van de aërosoldiameter en de massa [Schroeder, 1998]. De belangrijkheid van de verschillende verwijderingsprocessen hangt van verscheidene factoren af:

- 1) In lucht die hoge concentraties ( $> \sim 100 \text{ pg m}^{-3}$ ) aan  $\text{Hg}^{2+}$  of TPM bevat, zullen deze species de depositie van Hg domineren, zowel in droge als natte depositie.
- 2) In lucht die gemiddelde tot lage concentraties aan  $\text{Hg}^{2+}$  en TPM bevat, zal de natte depositie van Hg hoofdzakelijk afhangen van de oxidatie van  $\text{Hg}^0$  in gasvormige en waterige fase-processen waarbij ozon of andere oxidantia betrokken zijn.
- 3) In woudgebieden is droge depositie van gelijkwaardige of grotere belangrijkheid dan natte depositie.

De hoeveelheden Hg die bodem- of waterfase bereiken via droge depositie van het aërosol zijn laag in vergelijking met natte depositieprocessen. Men kan zich afvragen of het wel nodig is om modellen op te stellen. Op plaatsen echter waar geen of weinig neerslag is, en een hoge aërosolconcentratie is en significante antropogene of natuurlijke lokale bronnen zijn, wordt de droge depositie van het aërosol de belangrijkste depositieweg van Hg. Zulke condities bestaan bv. in de mediterrane regio gedurende enkele maanden per jaar [Forlano, 2000].

Methylkwik in neerslag werd als eerste ontdekt door Bloom en Watras. Deze benadrukten als eersten het potentiële belang van atmosferische depositie van MeHg als bron tot aquatische ecosystemen [Bloom, 1989].

### **2.4.2.3. Reacties in de atmosfeer**

De concentratie aan Hg in neerslag varieert gewoonlijk tussen 1 tot 50 ng L<sup>-1</sup>. Dit is verschillende grootteordes groter dan voorspeld door Henry's distributiecoëfficiënt voor Hg<sup>0</sup>. Vandaar dat Hg<sup>0</sup> moet geoxideerd worden ofwel in het waterig aërosol of in de gasfase en vervolgens geadsorbeerd [Hall, 1995a].

#### **2.4.2.3.1. Oxidatie van Hg<sup>0</sup> in de gasfase**

De belangrijkste gasreactie in de atmosfeer die globaal geïdentificeerd werd, is de gasfase-oxidatie van Hg<sup>0</sup> door O<sub>3</sub>, waarbij voor Hg<sup>0</sup> een levensduur ( $\tau$ ) van 1,4 jaar verwacht wordt bij een ozonconcentratie van 2  $\mu\text{g m}^{-3}$  ( $\tau = k_1^{-1} [\text{O}_3]^{-1}$ ) [Sommar, 2001]. Dit is in de grootteorde van huidige schattingen van de verblijftijd van Hg<sup>0</sup> in de atmosfeer, waardoor Hg als globale pollutant beschouwd wordt [Mason, 1994]. De homogene oxidatie van Hg<sup>0</sup> door O<sub>3</sub> blijkt trager dan wat vroeger gevonden werd. De reactie is ongeveer 6 keer sneller in zonlicht dan in het donker [Hall, 1995a].

Andere geïdentificeerde reactiemechanismen voor de oxidatie van Hg<sup>0</sup> in de gasfase zijn reacties met radicalen OH<sup>\*</sup> [Sommar, 2001] en NO<sub>3</sub><sup>\*</sup> [Sommar, 1997] en met moleculen zoals Cl<sub>2</sub>, HCl en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De reactie van Hg<sup>0</sup> met het OH<sup>\*</sup>-radicaal kan onder bepaalde atmosferische omstandigheden belangrijk zijn, zoals wanneer de capaciteit in de waterige fase om OH<sup>\*</sup>-radicalen te vormen significant is en wanneer de concentratie van ozon in de gasfase vermindert.

Net zoals sommige atmosferische spoorgassen worden gekarakteriseerd door sterke verschillen in dag-nachtconcentraties, over het algemeen een gevolg van fotochemische activiteit en verwijdering door nachtelijke droge depositie, vertoont RGM ook consistent dag-nachtvariaties, met piekconcentraties op de middag en scherpe dalingen 's nachts [Lindberg, 1998; Sommar, 1999]. Dit kan te wijten zijn aan de reactie tussen Hg<sup>0</sup> en het OH<sup>\*</sup>-radicaal. Dit oxidant wordt fotolytisch geproduceerd en komt dus overdag voor.

#### **2.4.2.3.2. Oxidatie van Hg<sup>0</sup> in de waterige fase**

Er werd aangetoond dat elementair Hg geoxideerd wordt door O<sub>3</sub> in de waterige fase [Iverfeldt, 1986; Munthe, 1992]. De oxidatie van Hg door O<sub>3</sub> is sneller in water dan in lucht en aquatische chemiemodellen voor Hg tonen aan dat, in de aanwezigheid van wolken of mist,



#### **2.4.2.3.4. Vorming en degradatie van organokwikverbindingen**

In tegenstelling tot atomair Hg, worden methylkwikspecies zoals  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  en  $\text{CH}_3\text{HgOH}$  gemakkelijk ontbonden door  $\text{OH}^\bullet$ , maar niet door  $\text{O}_3$  in de waterige fase [Munthe, 1992]. Hg(I)-radicalen worden gevormd na fotodegradatie van de Hg-C-binding, gevolgd door oxidatie tot tweewaardig Hg. De levensduur voor methylkwik wordt geschat op 230 uur in buitencondities [Gädfeldt, 2001b].

De MeHg-concentraties in regen en het gebrek aan een significante directe antropogene bron, doen niettemin vermoeden dat tot nu toe ongeïdentificeerde atmosferische reacties een rol spelen [Hall, 1995b]. De directe methylatie van  $\text{Hg}^0$  door methyljodide (geproduceerd door mariene periphyton) en dimethylsulfide (geproduceerd door fytoplankton in oceanen) werd onderzocht en blijkt niet significant te zijn onder experimentele condities, waaruit besloten kon worden dat de bijdrage tot atmosferisch MeHg door directe gas- of waterige fase-methylatie door deze componenten laag is. Prestbo en Bloom identificeerden een potentieel mechanisme voor de vorming van MeHg in regenwater. Dit mechanisme houdt de oxidatie in van S(IV) tot S(VI) in aanwezigheid van Fe, waarbij degradatie van acetaat optreedt om het methylradicaal te vormen wat dan kan binden met Hg(II) om MeHg te vormen [Prestbo, 1995].

Indien DMM terecht komt in de atmosfeer, al dan niet afkomstig van natuurlijke of antropogene bronnen, zal het kortlevend zijn door de snelle oxidatie met hydroxylradicalen in de atmosfeer. Na ontgassing vanuit diep opwellende mariene zones, werd de chemische degradatie tot MeHg voorgesteld [Prestbo, 1996]. Er werd aangetoond dat chemische gasfase-degradatie van dimethylkwik door  $\text{NO}_3^\bullet$ -radicalen gedurende de nacht zeer efficiënt is [Sommar, 1997].

### **2.4.3. Hg in bodems en sedimenten**

#### **2.4.3.1. Voorkomen en mobiliteit**

Er bestaan meer dan 25 Hg-bevattende mineralen in de aardmantel, nochtans is de gemiddelde abundantie van Hg in de aardkorst slechts ongeveer  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ . Het belangrijkste erts is het mineraal cinnaber ( $\text{HgS}$ , rood, rhombohedraal), wat gekend en gebruikt wordt door de mensheid sinds meer dan 2300 jaar [Schroeder, 1998; Mitra, 1986]. Metacinnaber ( $\text{HgS}$ , zwart, kubisch),  $\text{Hg}^0$ , humuszuur gebonden Hg en Hg gesorbeerd aan Fe-oxyhydraten, zijn componenten die in de bodems gevormd worden.

Depositie naar de bodem gebeurt in voornamelijk drie vormen: natte en droge depositie van respectievelijk  $\text{Hg}^{2+}$  en  $\text{Hg}^0$  en depositie van deeltjesvormig Hg. Er wordt verondersteld dat de atmosferische input naar de bodem in grote mate de hoeveelheid Hg uitgelooft uit de bodem overschrijdt. De hoeveelheid Hg deelnemend aan uitloging wordt beschouwd een kleine fractie te zijn van de hoeveelheid Hg vastgehouden in de bodem. Het Hg dat geaccumuleerd wordt in bodems zal slechts traag vrijgesteld worden aan land- en kustwateren. Daarom heeft het Hg in de bodem een lange retentietijd en kan het continu vrijgesteld worden naar oppervlaktewateren voor lange periodes, zodat de tijd dus verhoogt waarin de antropogene emissie invloed heeft op het milieu [Biester, 2002]. 95% van het door antropogene bronnen geëmitteerd Hg zou in de bodems blijven [EPA, 1997b].

Zo zijn chloor-alkali-fabrieken een belangrijke bron van Hg-emissies naar de atmosfeer en liggen ze aan de oorsprong van contaminatie van de bodems in de nabijheid van deze fabrieken. De afwezigheid van elementair Hg in de bodems zou voornamelijk te wijten zijn aan reëmissie. 25% van de Hg-depositie in de bodem rond een chloor-alkali-fabriek zou terug geëmitteerd worden in een korte tijd [Högström, 1979]. Depositie van  $\text{Hg}^{2+}$ , dat gemakkelijk gesorbeerd wordt in de grond, verklaart vermoedelijk het grootste gedeelte van de Hg-aanrijking geobserveerd in bodems dichtbij die fabrieken. Droge depositie van  $\text{Hg}^{2+}$  is het dominante proces voor contaminatie binnen een straal van 50 km voor een chloor-alkali-fabriek, die 30%  $\text{Hg}^{2+}$  en 70%  $\text{Hg}^0$  emitteert. Oxidatie van  $\text{Hg}^0$  naar  $\text{Hg}^{2+}$  wordt verondersteld in het algemeen traag te zijn, zodanig dat het meeste  $\text{Hg}^0$  gereëmitteerd wordt vóór oxidatie.

De mobiliteit van Hg-species in de bodemoplossing hangt sterk af van de bodemsamenstelling. In zowel land- als waterige omgeving is Hg sterk verbonden met humussubstanties. Humuscomponenten zijn biomacromoleculen met een C-skelet. Ze werden geïdentificeerd als de bron van organische stoffen die in staat zijn om op een fotogevoelige manier op te treden in fotochemische reacties [Spokes, 1995]. De oplosbaarheid van Hg is het hoogst in bodems die een grote hoeveelheid aan organisch materiaal en een lage hoeveelheid aan kleicomponenten (korrelgrootte  $< 2 \mu\text{m}$ ) bevatten. Kleicomponenten kunnen de mobiliteit van het Hg inhiberen door adsorptie van oplosbare Hg-dragende humus- en fulvuszuren, zelfs wanneer het organisch gehalte in de bodem hoog was. Daarom wordt de retentie van Hg in de bodem niet uitsluitend bepaald door de hoeveelheid organisch materiaal, zoals voorgesteld door Yin et al. [Yin, 1997]. Een mechanisme van de formatie van zulke organomineraalcomplexen is de adsorptie van positief geladen metaalkationen van de organische complexen aan het negatief geladen oppervlak van de kleimineralen, wat leidt tot de immobilisatie van het metaal. De binding van Hg aan fulvuszuur en de belangrijke rol van deze oplosbare humusbestanddelen als drager voor Hg afgeleid uit de bodem in zoetwatersystemen, werd in verschillende studies gedemonstreerd [Lindqvist, 1991; Meili, 1991a,b; Mierle, 1991; Driscoll, 1995]. Hg wordt efficiënt naar diepere bodemlagen getransporteerd als oplosbaar

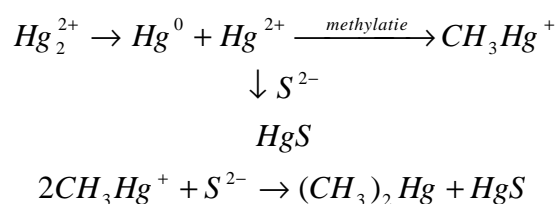
organisch complex. Oplosbare Hg-componenten in organisch rijke bodems komen voornamelijk voor in complexgebonden niet-reactieve vorm, terwijl vooral oplosbare of zwak gebonden Hg-complexen enkel in zandbodems met laag organisch gehalte voorkomen [Biester, 2002].

Zo is ook het transport van Hg van wouden naar waters en in aquatische organismen sterk gerelateerd aan de stroming van organische stoffen. De invloed van humusbestanddelen op de fotoreductie van  $Hg^{2+}$  werd onderzocht in zoetwater [Xiao, 1994] en in zeewater [Costa, 1999] en in beide gevallen werd een verhoging van  $Hg^0$ -productie gevonden.

### 2.4.3.2. Methylatie-demethylatieproces

Methylatie van anorganisch Hg kan zowel in sedimenten, de waterkolom als in bodems plaatsvinden door ondermeer humus- en fulvusbestanddelen. Factoren die de methylatie van Hg in sedimenten beïnvloeden zijn de totale anorganische Hg-concentratie, het gehalte aan organisch materiaal, de pH, redoxpotentiaal, temperatuur, de aard van de aanwezige micro-organismen, de sulfideconcentratie en de aard van complexatie van Hg door natuurlijke liganden [Craig, 1986]. De sulfideconcentratie is een belangrijke controlerende factor. Wanneer sulfideconcentraties in sedimenten groter zijn dan ongeveer  $1,8 \text{ mg g}^{-1}$ , wordt er slechts weinig MeHg gevonden, ondanks het feit dat andere condities schijnbaar wel voordelig zijn, zoals bv. een hoog organisch gehalte en totaal Hg-gehalte. Dit is te wijten aan de vorming van het inerte HgS, dat nauwelijks gemethyleerd kan worden en aan de verwijdering van MeHg door dismutatie door sulfide-ionen. MeHg vertegenwoordigt gewoonlijk slechts 1,5% van het totale Hg aanwezig in sedimenten. Dit is een bijna evenwichtsniveau tussen vorming en verwijdering. Verlies van MeHg in sedimenten door fotolytische degradatie zal niet veel voorkomen, aangezien licht niet door de oppervlaktensedimenten zal penetreren. Dit kan echter wel voorkomen in water.

De overgangen tussen de Hg-species worden gegeven door [Chemaly, 2002]:

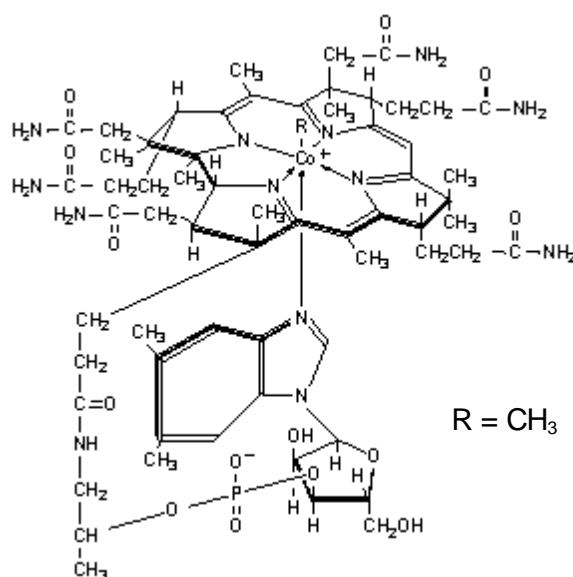


Methylatie vindt zowel onder aërobe als anaërobe condities plaats, maar zal sneller gebeuren onder anaërobe omstandigheden. De pH is ook belangrijk voor de methylatie: MeHg is stabiel onder neutrale en zure omstandigheden, terwijl dimethylkwik (DMM) dit is in basisch milieu.

Verscheidene zuivere bacteriestammen, die Hg kunnen methyleren of demethyleren, zijn gekend. In verschillende gevallen kon echter geen methylatie vastgesteld worden wanneer

anorganisch Hg blootgesteld werd aan micro-organismen. Hg-methylatie door organismen kan enzymatisch gebeuren (biotisch), d.i. wanneer Hg (II) tussenkomt in een functionerend enzymesysteem in een organisme of niet-enzymatisch (abiotisch) wanneer de abiotische producten van een actief metabolisme het Hg methyleren [Bisogni, 1979]. Micro-organismen kunnen, gebruikmakend van een aantal enzymesystemen, in staat zijn om te methyleren, bv. via methioninesynthetase, acetaatsynthetase en methaansynthetase. In essentie wordt het Hg gemethyleerd door in de nabijheid te zijn van het functionerend enzyme en de methylgroep te vangen, die eigenlijk bestemd was voor transfer naar elders. In omgevingsomstandigheden is het gewoonlijk onmogelijk om dit te onderscheiden van niet-enzymatische processen. Veel methyl donors zijn beschikbaar in waterige, deeltjes- of sedimentomgeving en de meeste ervan zijn het product van biologische processen. Hg-methylatie door zulke moleculen is abiotisch of chemisch wat het actuele methylatieproces betreft [Craig, 1986]. Hoewel er aanwijzingen zijn omtrent enzymatische methylatie, is er nu geweten dat verscheidene natuurlijke aanwezige moleculen Hg chemisch zullen methyleren.

De meest bestudeerde methyl donor is methylcobalamine. De structuur van methylcobalamine wordt weergegeven in Figuur 2.4.

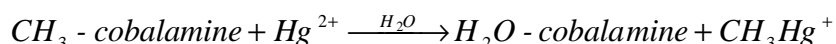


**Figuur 2.4.** Structuur van methylcobalamine.

Methylcobalamine, het methyl derivaat van vitamine B<sub>12</sub>, werd als methylarend agens voor Hg, onafhankelijk van elkaar, voorgesteld door Wood et al. [Wood, 1968] en door Jensen en Jernelöv [Jensen, 1968] in 1968. De biologische functie van methylcobalamine is dat het als co-enzyme fungeert in enzymatische methyltransferreacties. Methylcobalamine is het co-enzyme voor methioninesynthetase, dat de transfer van een methylgroep katalyseert van 5-CH<sub>3</sub>-tetrahydrofolaat tot L-homocysteïne om L-methionine te vormen. Methioninesynthetase wordt

zowel in de mens en andere zoogdieren, als in micro-organismen teruggevonden [Matthews, 1999]. Er bestaat nog steeds controverse over het feit of de methylering van Hg door methylcobalamine via een pure chemische of abiotische route gebeurt, dan wel door enzymatische katalyse via een biotische route [Chemaly, 2002].

De chemische reactie van methylcobalamine met  $Hg^{2+}$  in waterige oplossing is als volgt:



Eens MeHg gevormd is, kan het verder reageren met methylcobalamine om DMM te vormen, maar deze reactie is veel trager (6000 keer) dan de reactie van  $Hg^{2+}$  met methylcobalamine [Tauscher, 1974; Chu, 1976].

Methylcobalamine kan beschouwd worden als een complex van Co(III) met een methylcarbanion en de Co-C verbinding kan gebroken worden door reactie, waarbij de transitietoestand correspondeert met  $[Co^{III} + CH_3^-]$  [Pratt, 1988].  $Hg^{2+}$  treedt op als elektrofiel naar de Co-C  $\sigma$ -binding in een  $S_N2$ -mechanisme, waarbij de Co-C  $\sigma$ -binding heterolytisch gebroken wordt. Het methylcarbanion  $CH_3^-$  wordt naar het  $Hg^{2+}$  getransfereerd waarbij  $CH_3Hg^+$  gevormd wordt [DeSimone, 1973; Wood, 1974, 1979, 1988; Hill, 1970; Pratt, 1993]. De coördinatiepositie op het Co wordt dan opgevuld door water.

$Hg^{2+}$  kan ook complexeren met het N-atoom van de 5,6-dimethylbenzimidazolbase van cobalamine in een evenwichtsreactie. Het N-atoom wordt van de coördinatie met Co verwijderd, waarna deze vorm reageert met  $Hg^{2+}$  om dan MeHg te vormen, maar deze reactie is 3000 keer trager dan voorgaande. In het algemeen treedt de transfer van een carbanion naar een metaal op wanneer de standaardreductiepotentiaal van het metaal groter is dan 0,8 V (voor  $Hg^{2+}/Hg^0$  0,85 V; zie Tabel 2.2.). Methylcobalamine is het enige carbaniongevend natuurlijk methylerend agens. De andere belangrijkste methylerende systemen transfereren de methylgroep als carboniumionen ( $CH_3^+$ ), zoals bv. S-adenosylmethionine en  $N^5$ -methyltetrahydrofolaat, waardoor het onwaarschijnlijk is dat deze getransfereerd worden naar de positieve  $Hg^{2+}$ -ionen [Craig, 1986].

#### 2.4.4. Hg in landbiota

Hg, afgezet door droge depositie, bereikt plantoppervlakken door 3 processen:

- 1) adsorptie en oxidatie van gasvormig  $Hg^0$
- 2) opname van  $Hg^0$  door stomata
- 3) adsorptie van  $Hg^{2+}$  en TPM



Het kwik kan dan ofwel afgewassen worden door neerslag ofwel vastgehouden worden aan de bladeren en eventueel afgezet worden als bladerval op de woudbodem, waar het geabsorbeerd kan worden door de wortels van bomen samen met wateroplosbare Hg-species die al aanwezig waren in de bodem. Geabsorbeerd Hg wordt evenwel niet in significante hoeveelheden van wortels naar bladeren doorgegeven relatief ten opzichte van het Hg voorhanden in de wortelzone [Schroeder, 1998].

Vastgesteld werd dat droge depositie van MeHg even belangrijk is als natte depositie in wouden en dat atmosferische depositie van MeHg aanzienlijk bijdraagt tot de totale belading van MeHg in aquatische ecosystemen in zulke regio's [Schroeder, 1998].

Natuurlijke Hg-gehalten in planten variëren van 0,001 tot 0,1 mg kg<sup>-1</sup> (droog gewicht). In woud-ecosystemen verhoogt dit niveau tot 0,01 tot 0,3 mg kg<sup>-1</sup> [Pendas, 1992], terwijl de concentraties in gewassen, die gegroeid zijn op bodems met minder dan 0,04 mg Hg kg<sup>-1</sup>, variëren van 0,004 tot 0,09 mg kg<sup>-1</sup> [Gracey, 1974].

## **2.4.5. Hg in water**

### **2.4.5.1. Voorkomen van Hg-species**

In zeewater en in de meeste estuaria komt het opgeloste anorganische Hg voor onder de vorm van chloorcomplexen, met HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> de dominante species voor zeewater, daar waar HgCl<sub>2</sub>, HgOHCl of Hg(OH)<sub>2</sub>, afhankelijk van de pH, de dominante species in estuaria zijn [Devolder, 1991]. Organische Hg-species aanwezig in natuurlijke waters zijn o.a. MeHgCl en MeHgOH, maar MeHg is voornamelijk gebonden aan sulfidespecies in complexen, zoals in sedimenten. Er werd geschat dat MeHg in zeewater aanwezig is voor 92,2% als chloride, voor 5,1% als hydroxide en voor 2,7% als bromide. Concentraties aan MeHg in waters zijn gewoonlijk lager dan 1 ng L<sup>-1</sup>. De verblijftijd van Hg in oceanen werd geschat op 2000 jaar [Craig, 1986].

### **2.4.5.2. Ontgassing uit oppervlaktewater**

Natuurlijke waters zijn dikwijls oververzadigd aan elementair Hg dat de hoofdcomponent is van opgelost gasvormig Hg (DGM = dissolved gaseous mercury). Oververzadiging van elementair Hg eindigt in vervluchtiging van deze component naar de atmosfeer. Zulke Hg-emissies kunnen de Hg-belading in water reduceren en kunnen de vorming van methyalkwik en de accumulatie ervan in vis beperken. Zowel rivier- als zeewater zijn netto emissiebronnen van Hg<sup>0</sup> in de atmosfeer tijdens de zomer, en vertonen een afwisselend patroon met maximum

fluxen gedurende de dag en minimum fluxen gedurende de nacht. Emissiedebieten van rivierwater zijn echter meer dan 10 maal hoger dan deze van zeewater [Gårdfeldt, 2001a]. Vervluchtigingsdebieten uit het water naar de lucht zijn gecorreleerd met opgelost gasvormig Hg (DGM), zonnestraling, windsnelheid en watertemperatuur [Lindberg, 2000]. De Hg-flux van een rivier is positief gecorreleerd met water- en luchttemperatuur in een exponentieel verband en negatief lineair gecorreleerd met de relatieve vochtigheid. De DGM-concentratie in rivierwater is gecorreleerd met de intensiteit van zonlicht, wat de fotoreductie van geoxideerd Hg inhoudt. Laboratoriumstudies tonen dat kwikhydroxidecomplexen gefotoreduceerd kunnen worden en Hg<sup>0</sup> vormen, terwijl het halidecomplex stabiel blijft [Xiao, 1994]. Zonlicht kan een dubbele rol spelen. Ofwel verhoogt het de DGM-productie door fotoreductie ofwel katalyseert het de oxidatie van Hg door fotolytische productie van geoxideerde species, waardoor het dus het DGM-gehalte controleert in water.

De oppervlaktewaters van de Noordzee zijn in het algemeen oververzadigd met opgelost gasvormig Hg. Een gemiddelde flux van 0,73 ng Hg cm<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> werd berekend voor de open waters van de Noordzee, voor kustwaters kan de flux 8 ng Hg cm<sup>-2</sup> j<sup>-1</sup> bereiken [Leermakers, 1997]. Deze vervluchtigingsflux is vergelijkbaar in grootte met de natte depositieflux.

De emissie van Hg door ontgassing van oceanen overschrijdt de ontgassing van bodem en biota [Mason, 1994]. De relatieve bijdrage van Hg geëmitteerd door zoetwater in vergelijking met emissies van bodem of andere landbronnen is nog niet gekend [Schroeder, 1998].

### **2.4.5.3. Methylatie van Hg**

In open oceanen en bronomgevingen wordt MeHg gevormd in beschikbaar substraat in regio's met minimale zuurstofconcentratie onder de thermocline [Mason, 1993]. Aan kusten en estuaria blijken de oppervlaktesedimenten en/of de waterkolom nabij de oxycline de primaire locatie te zijn voor MeHg-productie. Kusten en estuaria zijn, zoals zoetwatermeren, waarschijnlijk meer acuut beïnvloed door antropogene input dan de open oceanen. Weg van kusten wordt verondersteld dat methylatie voorkomt in regio's met laag zuurstofgehalte (onder de thermocline) door de bacteriële populatie [Mason, 1993]. Verticaal deeltjestransport is de belangrijkste toevoer van Hg in de regio's met laag zuurstofgehalte in de Stille Oceaan ter hoogte van de evenaar. Het is bewezen dat de snelheid (graad) waarmee het Hg door deeltjes gepakt wordt en vervolgens verwijderd wordt uit de menglagen de snelheid (graad) controleert waarmee Hg verwijderd wordt uit de menglaag en geleverd wordt aan de regio's met laag zuurstofgehalte of sedimenten. Andere factoren zoals activiteit en distributie van methylerende bacteriën (afhankelijk van temperatuur, beschikbare organische koolstof en zwavelspeciatie) zullen de snelheid bepalen waarmee toegevoerd Hg omgezet wordt naar MeHg. Zowel mariene

kustwaters als meren vertonen gelijkaardige mechanismen volgens dewelke, en efficiëntie waarmee, het Hg geïncorporeerd wordt. Beide systemen eisen atmosferische en rivier- (stroomgebied-)input, waarbij de methylatie plaats heeft in de sedimenten en/of waterkolom na deeltjestransport en remineralisatie. De trofische structuur in vele zoetwatermeren lijkt op deze in de mariene kustomgeving. Beide systemen ondergaan temperatuurvariaties (vorming van een thermocline) die de distributie en de snelheid van de methylatie beïnvloeden [Rolfhus, 1995]. Na methylatie moet kwik terug diffunderen naar de oppervlaktewaters waar het geïncorporeerd wordt in de laagste niveaus van de voedselketen.

Opgelost methylkwik kan ook fotodecompositie ondergaan, waardoor dit proces in meren een belangrijke sink is in vergelijking met biotische demethylatieprocessen [Sellers, 1996]. Het is nog niet geweten of het decompositieproces ook Hg<sup>0</sup> produceert.

Dimethylkwik wordt verondersteld uit depe mariene opwellende zones van water naar lucht geëmitteerd te worden [Bloom, 1996].

#### **2.4.5.4. Toegang tot de voedselketen**

Enkel een kleine fractie van de totale jaarlijkse Hg-input naar zoetwatermeren (van de atmosfeer, runoff en grondwater) is nodig om het Hg gemeten in vis, te verklaren, evenals slechts een kleine fractie nodig is om de gemiddelde Hg-concentraties in mariene vis te onderhouden in de oceanen. In open oceanen is enkel ongeveer 0,02% van de totale jaarlijkse Hg-input nodig om gemethyleerd te worden en zijn weg te vinden naar de hoogste trofische niveaus (consumeerbare vis). Gelijkaardig is enkel 5,4% nodig in kustwateren en 20,3% in bronomgevingen. Alles in beschouwing genomen is slechts 1,9% van de Hg-input naar de oceanen nodig om een concentratie van 0,20 mg kg<sup>-1</sup> aan te houden in vis [Rolfhus, 1995]. Deze hoeveelheid is 22% van de geschatte jaarlijkse flux die verloren gaat uit de menglaag van de oceaan of ingebracht wordt door rivierbronnen (zie Figuur 2.1. (b)). Dit suggereert dat ruwweg een vijfde van het Hg dat verwijderd wordt uit de oppervlaktewaters gemethyleerd en geïncorporeerd wordt in visweefsel. Veel van het Hg dat de oceaan binnenkomt wordt echter gereduceerd en terug gereëmitteerd naar de atmosfeer om dan eventueel afgezet te worden in landbodems [Mason, 1994]. Een grote fractie (22%) dus van de netto input van het Hg in de mariene omgeving verschijnt als MeHg in mariene vis.

#### **2.4.6. Hg in aquatische biota**

Het Hg dat teruggevonden wordt in vis, is voornamelijk aanwezig als MeHg, gewoonlijk voor meer dan 80%, en dit zowel voor zoetwater- als mariene vis [Craig, 1986]. De

voornaamste factoren die de gehalten aan MeHg in vis beïnvloeden zijn het trofisch niveau in de voedselketen, de leeftijd en de grootte van de vis, de microbiologische activiteit en de Hg-concentratie van de bovenlaag van het lokale sediment, het opgelost organisch koolstofgehalte, de zoutgraad, de pH en de redoxpotentiaal [Horvat, 2001]. Hoe hoger het trofisch niveau en de leeftijd van de vis, hoe groter het percentage aan MeHg in het spierweefsel. Zulke studies suggereren dat de Hg-opname bij mariene vis een cumulatief proces is, wat resulteert in verhoogde concentraties aan MeHg met leeftijd en grootte, als gevolg van de lage verwijderingsgraad uit de vis [Huckabee, 1979]. Het historisch belang van deze observaties was dat deze als evident werden aanzien voor een biologisch Hg-methylatieproces, sinds in de meeste gevallen de vis afkomstig was uit water dat niet gecontamineerd was met MeHg. Het is echter nog steeds niet geweten in welke mate vis Hg kan methyleren en het is hoogst waarschijnlijk dat het meeste MeHg geabsorbeerd wordt door de vis in alkylvorm uit de waterkolom en het voedsel. Niettemin werd vastgesteld dat substanties in darm en lever Hg konden methyleren in vis [Imura, 1977], hoewel er ook negatieve rapporten zijn [Suzuki, 1979]. MeHg wordt veel efficiënter geabsorbeerd dan anorganisch Hg en wordt niet in grote mate uitgescheiden door vis, maar wordt vastgehouden in spierweefsel [Huckabee, 1979]. Hoewel in veel studies de opname van Hg in vis bestudeerd werd, was de oorspronkelijke betekenis van deze studies het feit dat Hg-methylatie van anorganische Hg-substraten in de natuurlijke omgeving wel degelijk plaatsvond. De meeste predatore vissen vertonen MeHg-gehalten boven  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ , terwijl de concentraties in water gewoonlijk minder dan  $1 \text{ ng L}^{-1}$  zijn. In onderstaande tabel (Tabel 2.11.) worden de biomagnificatiefactoren gegeven in een aantal aquatische matrixen. Men spreekt van biomagnificatie wanneer de concentratie van een stof stijgt bij overgang van een inferieur naar een superieur trofisch niveau. Indien de biomagnificatie het gevolg is van onrechtstreekse opname (via het voedsel), dan spreekt men van bioaccumulatie; bij onrechtstreekse opname uit het milieu (langs de huid of ademhalingswegen) van bioconcentratie [Devolder, 1991].

**Tabel 2.9.** Biomagnificatiefactoren voor totaal Hg in aquatisch milieu [Craig, 1986].

<b>Matrix</b>	<b>Magnificatiefactor</b>
Zoetwater, zeewater	1
algen	$10^3$
macrophyten	$10^3$
zeewier	$10^4$
vis	$10^4$ - $10^5$
invertebraten	$10^5$
oesters	$10^4$ - $10^5$
mariene zoogdieren	$10^5$ - $10^6$
zeevogels	$10^5$ - $10^6$

De gemiddelde concentratie aan Hg in mariene en zoetwatervis is ongeveer  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$  [Horvat, 2001]. Er dient ook nog gemeld dat de natuurlijk hoge gehalten aan MeHg in mariene vis niet tot zichtbare toxische symptomen lijken te leiden in de betrokken vis.

Niettegenstaande MeHg de dominante vorm is van Hg in hogere organismen, vertegenwoordigt het slechts een zeer kleine hoeveelheid van het totaal Hg in aquatische ecosystemen en in de atmosfeer.

De menselijke blootstelling aan methylkwik in vis houdt dus verband met antropogene emissies van Hg, atmosferisch transport en depositieprocessen, en in situ biologische interacties en chemische reacties die leiden tot de productie van methylkwik en  $\text{Hg}^0$  en recycling tussen water en lucht [Fitzgerald, 1995]. In een groot aantal oppervlaktewaters in Scandinavië en Noord-Amerika, worden in vis verhoogde kwikgehalten (tot schadelijke niveaus) aangetroffen. Deze vervuiling is echter niet te wijten aan lokale uitstoot van kwik, maar vindt zijn oorsprong in langeafstandtransport van atmosferische emissies van Hg in gasvormige fase, gevolgd door depositie [Petersen, 1990; Lindqvist, 1991]. Dit samen met de potentiële rol van verzuring zijn de belangrijkste factoren geworden in de toekomstige blootstelling van de mens aan MeHg.

## 2.5. Toxiciteit van Hg en zijn verbindingen

[Friberg, 1972; 1986a,b; EPA, 1997c]

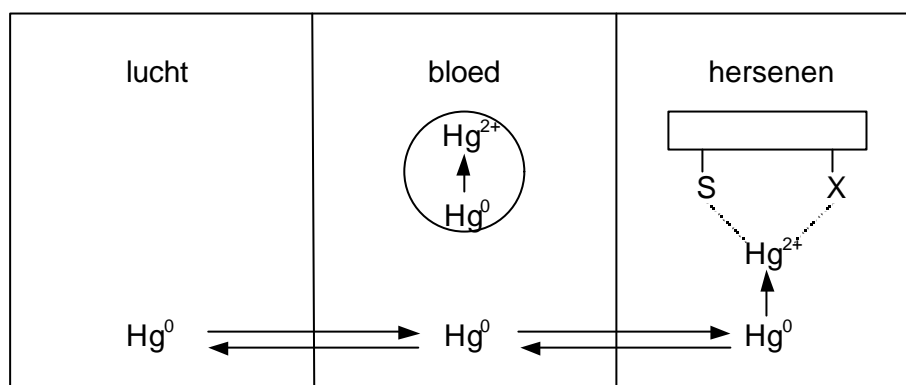
De toxiciteit (absorptie, distributie, metabolisme en excretie) van Hg hangt sterk af van de vorm van Hg waaraan een receptor werd blootgesteld. Hieronder zal de toxiciteit van elementaire Hg-damp, anorganisch Hg en methylkwik voor de organische verbindingen behandeld worden.

### 2.5.1. Elementair Hg

Vloeibaar elementair kwik is nagenoeg niet schadelijk. Elementaire Hg-damp daarentegen wel.

De absorptie van elementaire Hg-damp gebeurt snel door de longen, maar  $\text{Hg}^0$  wordt zwak geabsorbeerd via het spijsverteringskanaal. Hg-damp wordt voor 80% geabsorbeerd in de longen en passeert snel de alveoolmembranen als gevolg van de hoge diffusiegraad en de relatief hoge vetoplosbaarheid van Hg t.o.v. zijn dampdruk. In het plasma lost het als  $\text{Hg}^0$  op en diffundeert snel naar de rode bloedcellen, waar het geoxideerd wordt tot  $\text{Hg}^{2+}$ , dat op zijn beurt gebonden wordt aan liganden, vooral aan sulfhydryl(SH)-groepen. Dit kan leiden tot de

inactivatie van enzymen of structurele proteïnen en een verandering van de celmembraanpermeabiliteit. Een gedeelte van de kwikdamp blijft echter lang genoeg in de bloedstroom om de bloed-hersenbarrière te bereiken en door te dringen. Eens in het hersenweefsel ondergaat het  $\text{Hg}^0$  oxidatie tot  $\text{Hg}^{2+}$  en is bijgevolg ook beschikbaar voor binding aan weefselliganden ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ , histidine, cysteïne, ...).  $\text{Hg}^0$  wordt geoxideerd tot  $\text{Hg}^{2+}$  door het  $\text{H}_2\text{O}_2$ -katalasesysteem, dat in de meeste weefsels aanwezig is. In Figuur 2.5. wordt het metabolisme van ingeademde Hg-damp weergegeven. Kwikdamp dringt ook door de placentagrens, wat accumulatie van Hg in de foetus veroorzaakt, wanneer de moeder blootgesteld wordt aan kwikdamp.



**Figuur 2.5.** Metabolisme van ingeademde kwikdamp [Clarkson, 1976].

De distributie van het geabsorbeerd elementair Hg is voornamelijk gelimiteerd door de oxidatie van  $\text{Hg}^0$  tot  $\text{Hg}^{2+}$ , daar het  $\text{Hg}^{2+}$  niet beschikbaar is voor transport door de bloed-hersen- en placentagrens omdat het aanwezig is in het plasma in een proteïnegebonden vorm. Eens  $\text{Hg}^0$  deze grenzen voorbijgegaan is en geoxideerd is, wordt de terugkeer naar de algemene circulatie bemoeilijkt, en kan het in de hersenen opgeslagen worden [EPA, 1997c]. In de hersenen wordt het meeste kwik teruggevonden in de grijze massa, in nucleï in de hersenstam en in sommige delen van het cerebellum.

$\text{Hg}^0$  heeft een speciale affiniteit voor ecto- en endodermische epiteelcellen en klieren.  $\text{Hg}^0$  wordt dus geaccumuleerd in de epiteelomlijning van het spijsverteringsstelsel, in het epiteel van huid en haar, in klierweefsels zoals speekselklieren, schildklier, lever, alvleesklier en zweetklieren, en in de nieren zowel als in epiteelorganen zoals de testikels en prostaat.

Het toxisch effect na blootstelling aan Hg-damp kan, zoals eerder vermeld, toegeschreven worden aan  $\text{Hg}^{2+}$ , gevormd door oxidatie in het hersenweefsel. De affiniteit van  $\text{Hg}^{2+}$  voor SH-groepen is een reden om interferentie te verwachten in de enzymefunctie.  $\text{Hg}^{2+}$ -ionen kunnen reageren met DNA en RNA en kunnen de tertiaire structuur van deze moleculen veranderen.

De long is het meest kritische orgaan bij acute beroepsblootstelling aan hoge concentraties Hg-damp. Deze veroorzaakt erosieve bronchitis en bronchiolitis. De patiënt kan

eventueel bezwijken aan ademhalingstekort. Deze symptomen kunnen gecombineerd worden met signalen veroorzaakt door effecten op het centraal zenuwstelsel zoals beven en verhoogde prikkelbaarheid. Bij acute kwikdampvergiftiging kunnen volgende symptomen reeds na enkele uren verschijnen: speekselafscheiding, gezwollen tandvlees, koorts, droge hoest, kortademigheid, buikpijn, nausea, braken en diarree [Solis, 2000].

Bij blootstelling op lange termijn is het centraal zenuwstelsel het kritisch orgaan. Symptomen zoals zwakte, vermoeidheid, anorexia, verlies van gewicht en storing in de spijsvertering treden op. Bij hogere blootstelling treedt trilling van de spieren op die zich kan ontwikkelen tot een algemene trilling over het hele lichaam gepaard gaande met ernstige chronische spasmen. Parallel hiermee ontwikkelt zich erethisme. Dit wordt gekarakteriseerd door erge gedrags- en persoonlijkheidsveranderingen, verhoogde prikkelbaarheid, geheugenverlies en slapeloosheid, wat kan leiden tot een depressie. In erge gevallen kan delirium en hallucinatie optreden.

In Tabel 2.10. zijn de tijdsgewogen gemiddelde luchtconcentraties geassocieerd met de vroegste effecten bij de meest gevoelige volwassenen na langetermijnblootstelling aan elementaire Hg-damp weergegeven. Ook de overeenkomstige bloed- en urineconcentraties staan erin vermeld. Door grote individuele variaties dienen de bloed- en urineconcentraties op groepsbasis vergeleken te worden. Deze gemiddelde waarden geven enkel de blootstelling na één jaar of meer weer. Na kortere periodes van blootstelling, zullen de luchtconcentraties geassocieerd zijn met lagere concentraties in bloed en urine.

**Tabel 2.10.** Luchtconcentraties geassocieerd met vroegste effecten na langetermijnblootstelling aan elementaire Hg-damp en geassocieerde bloed- en urineconcentraties [WHO, 1979].

Lucht / $\text{mg m}^{-3}$	Bloed / $\mu\text{g dL}^{-1}$	Urine / $\mu\text{g L}^{-1}$	Vroegste effecten
0,05	3,5	150	Niet-specifieke symptomen
0,1-0,2	7-14	300-600	Beven

De eliminatie van elementair Hg gebeurt via urine, faeces, uitgeademde lucht, zweet en speeksel. Het patroon van de excretie is afhankelijk van de mate waarin het elementair Hg geoxideerd werd tot  $\text{Hg}^{2+}$ .

Er zijn verscheidene complexerende agentia die kwik kunnen binden en de excretie kunnen verhogen. Niettegenstaande complextherapie de urine-Hg-excretie kan verhogen, is dit niet efficiënt in het reversibel maken van de ernstige longtoxiciteit, die typisch is voor een acute Hg-damp vergiftiging. Het doel van complextherapie in acute Hg-damp vergiftiging is het verminderen van schade aan weefsel en het vermijden van complicaties aan het centrale zenuwstelsel of van de nieren [Solis, 2000].

### 2.5.2. **Anorganisch Hg**

De absorptie van anorganisch kwik door het spijsverteringsstelsel varieert met het betrokken Hg-zout. De absorptie vermindert met verminderde oplosbaarheid. Schattingen van het percentage anorganisch Hg dat geabsorbeerd wordt, variëren. Tot 20% kan geabsorbeerd worden [EPA, 1997c]. De kritische organen voor inname van  $\text{Hg}^{2+}$ -zouten zijn de nieren en het spijsverteringsstelsel. Het corrosieve effect van een geconcentreerde  $\text{Hg}^{2+}$ -zoutoplossing op de slijmvliezen van het spijsverteringskanaal veroorzaakt aanzienlijke precipitatie van proteïnen, met maagpijn en braken als gevolg. Als het zout de lagere regionen kan passeren, treedt er enorme pijn en bloeddiarree op, gepaard met afsterven van darmflora. Dit kan leiden tot het stilvallen van de bloedsomloop en dus tot de dood.

Chronische vergiftiging enkel te wijten aan  $\text{Hg}^{2+}$ -zouten is ongewoon. De meeste chronische blootstelling houdt een mengeling van  $\text{Hg}^0$  en  $\text{Hg}^{2+}$  in. Er kan aangenomen worden dat  $\text{Hg}_2^{2+}$  geoxideerd wordt in het spijsverteringskanaal tot  $\text{Hg}^{2+}$  met vorming van  $\text{Hg}^0$ , dat fysisch opgelost kan worden in het bloed en getransporteerd worden naar de hersenen. Bij chronische blootstelling aan  $\text{Hg}^{2+}$  is de nier het kritisch orgaan. Symptomen zijn onder meer een verhoogde speekselproductie, ontsteking van het tandvlees en zwarte lijnen op de tanden, te wijten aan de precipitatie van HgS.

Zoals reeds vermeld heeft  $\text{Hg}^{2+}$  slechts een beperkte capaciteit om door de placenta- en bloed-hersenbarrière te dringen. Daarom is  $\text{Hg}^{2+}$  minder toxisch dan Hg-damp.

$\text{Hg}^{2+}$  wordt afgescheiden door de lever, zweet-, traan-, borst- en speekselklieren. Het grootste gedeelte geabsorbeerd  $\text{Hg}^{2+}$  wordt uitgescheiden in urine en faeces. De biologische halveringstijd voor anorganisch Hg is 3 tot 4 dagen [Craig, 1986].

### 2.5.3. **Methylkwik**

Enkel de korte keten alkylverbindingen zijn bestand tegen chemische degradatie door de biochemische processen in het lichaam.

MeHg wordt snel en intensief geabsorbeerd door het spijsverteringsstelsel. Informatie omtrent de absorptie na inademing is beperkt [EPA, 1997c]. Ook absorptie van van MeHg-verbindingen door de huid komt voor en de graad ervan zal afhangen van het type verbinding, de concentratie en de toestand van de huid. MeHg wordt doorheen het lichaam verspreid en passeert gemakkelijk de bloed-hersen- en placentagrens. MeHg, geabsorbeerd in het lichaam, wordt gebonden aan SH-groepen van proteïnen of in mindere mate aan SH-groepen van aminozuren of peptides zoals cysteïne en glutathion. MeHg is dus in het bloedplasma voornamelijk gebonden aan plasmaproteïnen en wordt door de celwanden getransporteerd door



een ongekend mechanisme. In bloed is MeHg in grote mate (voor meer dan 90%) geaccumuleerd in de rode bloedcellen. MeHg wordt traag verspreid van het bloed naar heel het organisme. Andere organen die MeHg concentreren zijn de lever en de nieren.

MeHg is voornamelijk toxisch voor de hersencellen en de neuronen en blijkt te interfereren met membraanfunctie en -structuur en met de synthese van proteïnen en andere macromoleculen. MeHg wordt zowel in cerebellum als in de cerebrale cortex geaccumuleerd, waar het gebonden wordt door sulfhydrylgroepen. In de cel zal MeHg de proteïne- en RNA-synthese inhiberen. Er is geen scherp onderscheid tussen acute en chronische vergiftiging door blootstelling aan MeHg-verbindingen. Eens een toxische dosis in het lichaam geabsorbeerd is geweest, blijft het een lange tijd in het organisme, daarbij storingen en schade veroorzakend. De biologische halveringstijd is relatief lang en wordt geschat van 44 tot 80 dagen [EPA, 1997c].

MeHg wordt getransporteerd van het bloed van zwangere vrouwen via de placenta naar de foetus. In de foetus wordt MeHg geconcentreerd en geaccumuleerd, vooral in de hersenen. Gevolgen van prenatale blootstelling zijn hersenverlamming en psychomotorische vertraging. Symptomen van postnatale blootstelling zijn gevoeligheidsstoornissen. Bij ergere intoxicatie verschijnen ataxia (coördinatiestoornis, vnl. bij het lopen), beperking van het gezichtsveld en beschadiging van het gehoor.

Doordat MeHg vooral in de rode bloedcellen geaccumuleerd wordt, zal trage excretie via afbraak tot anorganisch Hg optreden. De darmflora kan MeHg ontbinden, waardoor naast de directe toxiciteit ook secundaire toxiciteitseffecten kunnen optreden zoals voor anorganisch Hg [Craig, 1986]. Ongeveer 90% van de totale excretie van MeHg in de mens gebeurt via de faeces. De excretie via urine is minimaal, maar verhoogt met de tijd. Excretie kan ook via moedermelk gebeuren [EPA, 1997c].

Accumulatie van Hg in de hersenen, in vergelijking met bloed en spieren, is veel minder in vis dan in zoogdieren. De verhouding Hg-concentratie hersenen/bloed is 100 keer groter in sommige landzoogdieren dan in vis [Gordon, 1986].

In Tabel 2.11. wordt de toxiciteit voor enkele organokwikverbindingen, waaronder MeHgCl aan de hand van de LD<sub>50</sub>-waarden weergegeven.

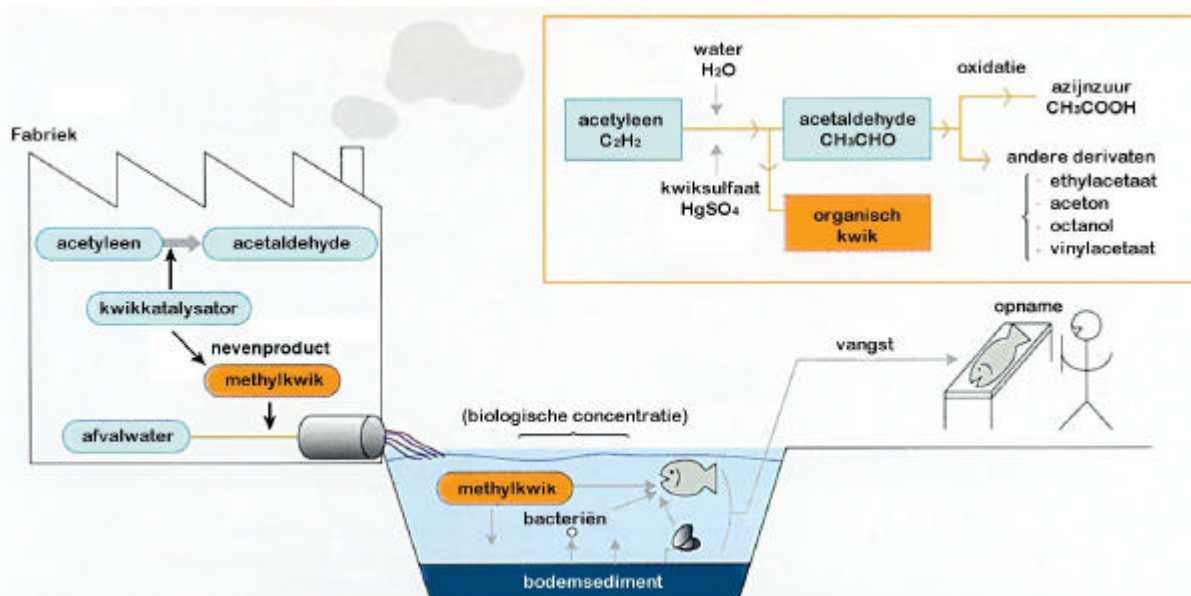
**Tabel 2.11.** Toxiciteit voor enkele organokwikverbindingen [Craig, 1986].

Verbinding	LD <sub>50</sub> / µg g <sup>-1</sup>	Diersoort, Toedieningswijze
CH <sub>3</sub> HgCl	58	Rat, oraal
	47	Muis, intraperitoneaal
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> HgCl	50	Rat, oraal
	28	Muis, intraperitoneaal
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HgCl	50-100	Rat, oraal
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> HgCl	30	Rat, oraal

## 2.5.4. Case-study: Minamata, Japan

[Minamata City, 2000]

Het drama dat zich afspeelde in Minamata, Japan en later in Niigata is het gevolg van MeHg-lozing, dat als bijproduct gevormd werd in de synthese van acetaldehyde uit acetyleen, waarbij kwiksulfaat als katalysator gebruikt werd. In Figuur 2.6. wordt de route dat het MeHg doorlopen heeft van productie tot accumulatie in de mens voorgesteld.



**Figuur 2.6.** Route die leidt tot de opname van MeHg door de mens in Minamata, Japan [Minamata City, 2000].

In de jaren 1950 speelden zich in de Minamatabaai vreemde fenomenen af. Schaaldieren stierven, vissen dreven op het oppervlaktewater, zeewier groeide niet en katten stierven op een vreemde manier. In 1956 werden de eerste gevallen van de 'Minamataziekte' bij de mens geregistreerd. De 'Minamataziekte' wordt gedefinieerd als 'een vorm van vergiftiging; een ziekte van het centraal zenuwstelsel, veroorzaakt door de consumptie van vis en schaaldieren, gecontamineerd met MeHg-verbindingen, geloosd in het milieu als industrieel afval en dan accumulerend in marien leven'. De oorzaak van deze 'ziekte' werd niet meteen gevonden. In 1959 werd de mogelijkheid van Hg als oorzaak geopperd door de Kumamoto University Study Group. Na extractie van de organokwikverbinding uit schaaldieren in 1960, de isolatie van MeHgCl uit Hg-bezinksel van een acetaldehydefabriek in 1962 en een formele uitspraak in 1963 van de Kumamoto University Study Group werd pas in 1968 een officieel standpunt van de overheid bekend gemaakt, waarin de Minamata-ziekte erkend werd als een ziekte gerelateerd aan vervuiling. Ondertussen hadden zich in 1965 in Niigata dezelfde

fenomenen voorgedaan. Pas in 1968 diende de Chissofabriek, die verantwoordelijk was voor de vervuiling en sedert 1932 MeHg had geloosd in de Minamatabaai, zijn activiteiten te staken.

Op het hoogtepunt van de epidemie waren de Hg-concentraties in vis tussen 10 en 30 mg kg<sup>-1</sup> nat gewicht [EPA, 1997a].

### **2.5.5. Interacties met Se**

Seleen beïnvloedt het metabolisme en het toxisch effect van MeHg. Se en MeHg creëren in het bloed, waarschijnlijk onder invloed van glutathion, bismethylkwikselenide (CH<sub>3</sub>Hg)<sub>2</sub>Se. Deze verbinding lijkt door te dringen in de hersenbarrière en veroorzaakt kwikaccumulatie en dit in grotere mate dan MeHg<sup>+</sup> alleen. Se kan tevens de demethylatie van MeHg<sup>+</sup> versnellen.

Farina et al. rapporteren dat Hg<sup>2+</sup> interageert met Se(IV) in het lichaam en dat toediening van beide de toxiciteit van elk element vermindert [Farina, 2003]. Het Se(IV) wordt gereduceerd tot selenide in bloedcellen en vormt HgSe met Hg<sup>2+</sup> [Gasiewicz, 1978]. Niettemin is het mechanisme van de onderliggende beschermende functie van seleniet tegen Hg-toxiciteit nog niet volledig opgelost. Selenide zou een complex (metaal-Se/S) vormen dat dan bindt op selenoproteïne P om een ternair complex te vormen, (metaal-Se/S)-Se P [Sasakura, 1998].

## **2.6. Normen en wetgeving**

De Wereldgezondheidsorganisatie (WGO) (1972) heeft een wekelijkse maximale inname via de buitenlucht, het drinkwater en het voedsel van 300 µg totaal Hg (200 µg voor MeHg) voor volwassenen voorgesteld. De norm voor MeHg is gebaseerd op de visconsumptie, met een maximumconcentratie voor vis van 1 mg kg<sup>-1</sup> vers gewicht. In een aantal landen waar grote visconsumptie is, wordt slechts een maximumconcentratie van 0,5 mg kg<sup>-1</sup> toegestaan.

Voor drinkwater werden in 1980 richtlijnen uitgevaardigd door de Europese Gemeenschap, steunende op de WGO-normen. Deze bedragen 1 µg L<sup>-1</sup> voor totaal Hg. De basiskwaliteitsnorm (zowel nationaal als in Vlaanderen) voor oppervlaktewateren voor totaal Hg bedraagt 0,5 µg L<sup>-1</sup>. De milieukwaliteitsnorm voor grondwater bedraagt 1 µg L<sup>-1</sup> [Vlarem, 1995].

De milieukwaliteitsnorm voor de bodem bedraagt 0,55 mg kg<sup>-1</sup> droge stof voor een standaardbodem. De standaardbodem komt overeen met een bodem met 10% klei en 2% organisch materiaal. De norm voor andere bodems wordt berekend aan de hand van een omrekeningsformule: [0,5 + (0,0046 \* (% klei))] mg kg<sup>-1</sup> [Vlarem, 1995].

Vlaamse Reguleerder geeft geen richt- of grenswaarden voor kwik in omgevingslucht. De Wereldgezondheidsorganisatie (WGO) adviseert een maximale waarde van  $1 \mu\text{g m}^{-3}$  als jaargemiddelde. Op 27/09/1996 werd de EU-Kaderrichtlijn (96/62/EG) met betrekking tot de luchtkwaliteit vastgelegd en trad in werking op 21/11/1996. Ze diende in de nationale/federale en/of gewestelijke wetgeving binnen de lidstaten geïmplementeerd te worden ten laatste op 21/05/1998. In Vlaanderen gebeurde dit op 24/03/1998. Deze Kaderrichtlijn is samen met een aantal dochterrichtlijnen de basis voor een nieuw kwaliteitsbeleid Lucht binnen de Europese Unie. De polluenten die door de dochterrichtlijnen dienen omschreven te worden zijn in de Kaderrichtlijn gedefinieerd. Het gaat om 13 polluenten, waaronder kwik. In de dochterrichtlijnen worden voor de verschillende polluenten niet enkel grenswaarden vastgelegd, maar ook overschrijdingsmarges. Met de 4<sup>e</sup> dochterrichtlijn die naast Hg ook Cd, As, Ni en PAK's behandelt, werd reeds gestart, maar het voorstel voor de EU-Commissie is nog niet definitief [VMM, 2003].

In Tessenderlo wordt sedert 1991 de kwikconcentratie in de omgevingslucht gemeten door CODA (Centrum voor Onderzoek in Diergeneeskunde en Agrochemie). Op drie plaatsen worden immissiemetingen uitgevoerd, nl. in Dennenhof, Rodeheide (beiden in Tessenderlo) en in Tervuren. Tot 1998 werd enkel tijdens het groeiseizoen gemeten, van dan af gebeuren de metingen het jaar rond. Vanaf begin 2001 werden er ook metingen opgestart in Berendrecht. De hoogste immissiewaarde werd op het proefveld Dennenhof gemeten en bedroeg  $94 \text{ ng m}^{-3}$  in 2001, even hoog als in 2000. In de eerste drie maanden van 2002 werden ook concentraties van dezelfde grootteorde opgetekend [VMM, 2002b]. Dit is dus ruim onder de norm voorgesteld door de WGO.

De Belgische norm voor Hg in de lucht in werkruimten bedraagt  $50 \mu\text{g m}^{-3}$  voor anorganisch en elementair Hg en  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  voor organokwikverbindingen. Deze norm werd in het ICP-lokaal op het INW vroeger (jaren 1980) reeds overschreden. De kwikconcentratie, gemeten 4 dagen na het morsen van 100 mL metallisch kwik en grove reiniging ervan, lag 8 maal hoger dan deze norm. Niettegenstaande na ventilatie en grondige reiniging de concentratie aanzienlijk verminderde, waren de gevolgen na 28 maanden nog steeds zichtbaar in verhoogde concentraties t.o.v. andere lokalen [Dumarey, 1984].

Het kwikgehalte van fruit, groenten en granen mag in België maximaal  $30 \mu\text{g kg}^{-1}$  bedragen.

De Richtlijn 76/464/EEC bepaalt 'zwarte lijst'-stoffen. Op de zwarte lijst zijn stoffen opgenomen die terzelfdertijd toxisch, persistent en bioaccumuleerbaar zijn. Kwik wordt ook tot deze stoffen gerekend. Voor de lozing van deze 'zwarte lijst'-stoffen in oppervlaktewaters en riolen is een voorafgaandelijke vergunning, met grenswaarden voor de emissie, vereist (KB van 03/08/1976) [Devolder, 1991]. Als gevolg van deze Richtlijn is in Vlaanderen, net zoals in de meeste andere Europese lidstaten, de concentratie van Hg in het oppervlaktewater afgenomen.

Deze richtlijn zal ingetrokken worden in 2013, en is opgenomen in de Kaderrichtlijn 'Water' (2000/60/EC), die het opstellen van een prioriteitenlijst vereist van stoffen waarvan de lozingen, emissies en verliezen verminderd of gestopt moeten worden uiterlijk binnen 20 jaar. De richtlijn bepaalt dat de omzetting naar eigen wetgeving moet afgerond zijn tegen uiterlijk eind 2003 [VMM, 2003].

Op basis van een palingmeetnet wordt via de meting van pollutanten in spierweefsel van palingen de kwaliteit van de Vlaamse binnenwaters systematisch in beeld gebracht. De normen voor consumptie zijn sedert 05/04/2002 bij KB veranderd. De consumptienorm voor vis voor Hg is  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  vers gewicht. In 2002 werd deze norm voor Hg nergens overschreden. Sedert 2002 bestaat er een algemene teruggooiplicht voor paling in heel Vlaanderen, voor andere vissoorten is deze teruggooiplicht beperkt tot de 5 zwaarst vervuilde waters (KB van 25/04/2002) [VMM, 2002a].

## Referenties

**[Allard, 1991]**

B. Allard, I. Arsenie, *Water, Air, Soil Pollution*, 1991, **56**, 457

**[Appleton, 1999]**

J.D. Appleton, T.M. Williams, N. Breward, A. Apostol, J. Miguel, C. Miranda, *Sci. Tot. Environ.*, 1999, **228**, 95

**[Appleton, 2001]**

J.D. Appleton, T.M. Williams, H. Orbea, M. Carrasco, *Water, Air, Soil Pollution*, 2001, **131**, 19

**[Barkley, 1992]**

T. Barkley, R.R. Turner, E. Saouter, J. Horn, *Biodegradation*, 1992, **3**, 147

**[Biester, 2002]**

H. Biester, G. Müller, H. Schöler, *Sci. Total Environ.*, 2002, **284**, 191

**[Bisogni, 1979]**

J.J. Bisogni, *Kinetics of methyl mercury formation and decomposition in aquatic environments*, In: *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, J.O. Nriagu (Ed.), Elsevier North Holland Biomedical Press, Amsterdam, 1979, pp. 211-227

**[Bloom, 1989]**

N. Bloom, C. Watras, *Sci. Total Environ.*, 1989, **87/88**, 199

**[Bloom, 1996]**

N. Bloom, E. Prestbo, J. Tokos, E. Von der Greest, E. Kuhn, In: R. Ebinghaus, G. Petersen, U. von Timpling (Eds.) *Fourth International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, August 4-8, Hamburg, Duitsland, 31, 1996

**[Brosset, 1987]**

C. Brosset, *Water, Air, Soil Pollution*, 1987, **34**, 145

**[Callahan, 1994]**

J.E. Callahan, J.W. Miller, J.R. Craig, *Appl. Geochem.*, 1994, **9(2)**, 235

**[Chemaly, 2002]**

S.M. Chemaly, *South African J. Science*, 2002, **98**, 568

**[Chu, 1976]**

V.C.W. Chu, D.W. Gruenwedel, *Z. Naturforschung*, 1976, **C31**, 753

**[Clarkson, 1976]**

T.W. Clarkson, *Trace Elements and Human Disease*, A. Prasad (Ed.), Academic Press, New York, 1976, p. 453

**[Coffey, 1996]**

M.T. Coffey, *J. Geophys. Res.*, 1996, **101**, 6767

**[Compeau, 1985]**

G.C. Compeau, R. Bartha, *Applied Environ. Microbiol.*, 1985, **50**, 498

**[Costa, 1999]**

M. Costa, P. Liss, *Marine Chem.*, 1999, **68**, 87

**[Craig, 1986]**

P.J. Craig, *Organometallic Compounds in the Environment. Principles and Reactions*, Longman Group Ltd., Engeland, 1986, hoofdstuk 2

**[CRC, 1991]**

*CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 72<sup>nd</sup> ed., D.R. Lide, CRC Press Inc., Boston, VS, 1991

**[DeSimone, 1973]**

R.E. DeSimone, M.W. Penley, L. Charbonneau, S.G. Smith, J.M. Wood, H.A.O. Hill, J.M. Pratt, S. Ridsdale, R.J.P. Williams, *Biochim. Biophys. Acta*, 1973, **304**, 851

**[Devolder, 1991]**

M. Devolder, Ph. D'Hondt, G. Verreet, *Stofdossier 1: Kwik*, Ministerie van Volksgezondheid en Leefmilieu, Beheerseenheid van het Mathematisch Model Noordzee, 1991

**[Driscoll, 1995]**

C.T. Driscoll, V. Blette, C. Yan, C.L. Schofield, R. Munson, J. Holsapple, *Water, Air, Soil Pollution*, 1995, **80**, 1099

**[Dumarey, 1984]**

R. Dumarey, Doctoraatsthesis: *De bepaling van kwik in luchtmonster met behulp van koude damp-atoomabsorptiespectrometrie*, Universiteit Gent, 1984

**[Ebinghaus, 2001]**

R. Ebinghaus, H.H. Kock, S.R. Schmolke, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2001, **371**, 806

**[EPA, 1997a]**

EPA, *Executive Summary. Mercury study – Report to Congress*, vol. I, United States Environmental Protection Agency, EPA-452/R-97-003, 1997

**[EPA, 1997b]**

EPA, *Fate and transport of mercury in the environment. Mercury study – Report to Congress*, vol. III, United States Environmental Protection Agency, EPA-452/R-97-005, 1997

**[EPA, 1997c]**

EPA, *Health Effects of Mercury and Mercury Compounds. Mercury study – Report to Congress*, vol. V, United States Environmental Protection Agency, EPA-452/R-97-007, 1997

**[Farina, 2003]**

M. Farina, R. Brandão, F.S. Lara, F.A.A. Soares, D.O. Souza, J.B.T. Rocha, *Toxicol. Lett.*, 2003, **139**, 55

**[Ferrara, 2000]**

R. Ferrara, B. Mazzolai, E. Lanzilotta, E. Nucaro, N. Pirrone, *Sci. Total Environ.*, 2000, **259**, 115

**[Fitzgerald, 1994]**

W.F. Fitzgerald, G.V. Vandal, R.P. Mason, Dulac, *Mercury as a Global Pollutant*, Lewis Publisher, 1994

**[Fitzgerald, 1995]**

W.F. Fitzgerald, *Water, Air, Soil Pollution*, 1995, **80**, 245

**[Fitzgerald, 1996]**

W.F. Fitzgerald, R.P. Mason, *In: Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*, W. Baeyens, R. Ebinghaus, O. Vasiliev (Eds.), Kluwer Academic Publisher, Nederland, 1996, pp. 85-108

**[Forlano, 2000]**

L. Forlano, I. Hedgecock, N. Pirrone, *Sci. Total Environ.*, 2000, **259**, 211

**[Friberg, 1972]**

L. Friberg, D. Vostal, *Mercury in the Environment*, CRC Press, Boca Raton, Florida, VS, 1972

**[Friberg, 1986]**

L. Friberg, G.F. Nordberg, V.B. Vouk, *Handbook on the Toxicology of Metals*, 2<sup>nd</sup> ed., Volume I, Elsevier, Amsterdam, 1986, pp. 132-133

**[Friberg, 1986]**

L. Friberg, G.F. Nordberg, V.B. Vouk, *Handbook on the Toxicology of Metals*, 2<sup>nd</sup> ed., Volume II, Elsevier, Amsterdam, 1986, pp. 387-445

**[Gårdfeldt, 2001a]**

K. Gårdfeldt, X. Feng, J. Sommar, O. Lindqvist, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 3027

**[Gårdfeldt, 2001b]**

K. Gårdfeldt, J. Sommar, D. Strömberg, X. Feng, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 3039

**[Gasiewicz, 2003]**

T.A. Gasiewicz, J.C. Smith, *Chem. Biol. Interact.*, 2003, **21**, 299

**[Gordon, 1986]**

G. Gordon, P. Skett, *Introduction to Drug Metabolism*, Chapman and Hall, New York, 1986

**[Gracey, 1974]**

H.I. Gracey, J.W.B. Stewart, *Canadian J. Soil Science*, 1974, **54**, 105

**[Gustin, 1997]**

M. Gustin, G. Taylor, R. Maxey, *J. Geophys. Res.*, 1997, **102**, 3891

**[Gustin, 1999]**

M. Gustin, S. Lindberg, F. Marsik, A. Casimir, R. Ebinghaus, G. Edwards, C. Hubble-Fitzgerald, J. Kemp, H. Kock, T. Leonard, J. London, M. Majewski, C. Montecinos, Owens, M. Pilote, L. Poissant, P. Rasmussen, F. Schaedlich, D. Schneeberger, W. Schroeder, J. Sommar, R. Turner, A. Vette, D. Wallschläger, Z. Xiao, H. Zhang, , *J. Geophys. Res.*, 1999, **104(D17)**, 21831

**[Gustin, 2000a]**

M. Gustin, S. Lindberg, K. Austin, M. Coolbaugh, A. Vette, H. Zhang, *Sci. Total Environ.*, 2000, **259**, 61

**[Gustin, 2000b]**

M. Gustin, S. Lindberg, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2000, **366**, 417

**[Hall, 1995a]**

B. Hall, *Water, Air, Soil Pollution*, 1995, **80**, 301

**[Hall, 1995b]**

B. Hall, N. Bloom, J. Munthe, *Water, Air, Soil Pollution*, 1995, **80**, 337

**[Hanai, 1993]**

M. Hanai, *In: Impactos Ambientais da Mineração e Metalurgia*, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1993, p. 175

**[Hill, 1970]**

H.A.O. Hill, J.M. Pratt, S. Ridsdale, F.R. Williams, R.J.P. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1970, 341

**[Högström, 1979]**

U. Högström, L. Enger, I. Svedung, *Atmos. Environ.*, 1979, **13**, 465

**[Horvat, 2001]**

M. Horvat, *Mercury – Do we know enough? In: Trace Element Speciation for Environment, Food and Health*, L. Ebdon, L. Pitts, R. Cornelis, H. Crews, O.F.X. Donard, Ph. Quevauviller (Eds.), Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2001

**[Huckabee, 1979]**

J.W. Huckabee, J.W. Elwood, S.G. Hildebrand, *Accumulation of Mercury in freshwater biota, In: The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, J.O. Nriagu (Ed.), Elsevier North Holland Biomedical Press, Amsterdam, 1979, pp. 277-302



**[Hudson, 1995]**

R. Hudson, S. Gherini, W. Fitzgerald, D. Porcella, *Water, Air, Soil Pollution*, 1995, **80**, 265

**[Imura, 1977]**

N. Imura, S.-K. Pan, M. Shimitzu, T. Ukita, K. Tonamura, *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 1977, **1**, 255

**[Iverfeldt, 1986]**

Å Iverfeldt, O. Lindqvist, *Atmos. Environ.*, 1986, **20**, 1567

**[Iverfeldt, 1991]**

Å Iverfeldt, *Water, Air, Soil Pollution*, 1991, **56**, 251

**[Jensen, 1968]**

S. Jensen, A. Jernelöv, *Nordforsk*, 1968, **14**, 3

**[Keeler, 1995]**

G. Keeler, G. Glinsorn, N. Pirrone, *Water, Air, Soil Pollution*, 1995, **80**, 159

**[Kim, 1995]**

K. Kim, S. Lindberg, *Water, Air, Soil Pollution*, 1995, **80**, 1059

**[Lacerda, 1997a]**

L.D. Lacerda, *Water, Air, Soil Pollution*, 1997, **97**, 209

**[Lacerda, 1997b]**

L.D. Lacerda, *Water, Air, Soil Pollution*, 1997, **97**, 247

**[Lacerda, 1998]**

L.D. Lacerda, W. Salomons, *Mercury from Gold and Silver Mining: A Chemical Time Bomb?*, Springer, Berlijn, 1998, 146 pp.

**[Leermakers, 1997]**

M. Leermakers, W. Baeyens, R. Ebinghaus, J. Kuballa, H.H. Kock, *Water, Air, Soil Pollution*, 1997, **97**, 257

**[Lin, 1998]**

C. Lin, S. Pehkonen, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 1998, **103**, 28093

**[Lindberg, 1995]**

S. Lindberg, K. Kim, T. Meyers, J. Owens, *Environ. Sci. Techn.*, 1995, **29**, 126

**[Lindberg, 1998]**

S. Lindberg, W. Stratton, *Environ. Sci. Techn.*, 1998, **32**, 49

**[Lindberg, 2000]**

S. Lindberg, H. Zang, *Sci. Total Environ.*, 2000, **259**, 135

**[Lindqvist, 1991]**

O. Lindqvist, K. Johansson, M. Aastrup, A. Andersson, L. Bringmark, G. Hovenius, L. Håkansson, Å Iverfeldt, M. Meili, B. Timm, *Water, Air, Soil Pollution*, 1991, **55**, 1

**[Malm, 1990]**

O. Malm, W.C.Pfeiffer, C.M.M. Souza, A. Reuther, *Ambio*, 1990, **19(1)**, 11

**[Mason, 1993]**

R. Mason, W. Fitzgerald, *Deep-Sea Res.*, 1993, **40**, 1897

**[Mason, 1994]**

R. Mason, W. Fitzgerald, M. Morel, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, **58**, 3191

**[Mason, 1995a]**

R.P. Mason, K.R. Rolffhus, W.F. Fitzgerald, *Water, Air, Soil Pollution*, 1995, **80**, 665

**[Mason, 1995b]**

R. Mason, M. Morel, H. Hemond, *Water, Air, Soil Pollution*, 1995, **80**, 775

**[Matthews, 1999]**

R.G. Matthews, *In: Chemistry and Biochemistry of B<sub>12</sub>*, R. Banerjee (Ed.), John Wiley, New York, 1999, pp. 681-706

**[Meili, 1991a]**

M. Meili, *Water, Air, Soil Pollution*, 1991, **56**, 333

**[Meili, 1991b]**

M. Meili, Å Iverfeldt, L. Håkansson, *Water, Air, Soil Pollution*, 1991, **56**, 439

**[Meyers, 1996]**

T. Meyers, M. Hall, S. Lindberg, K. Kim, *Atmos. Environ.*, 1996, **30**, 3321

**[Mierle, 1991]**

G. Mierle, R. Ingram, *Water, Air, Soil Pollution*, 1991, **56**, 349

**[Minamata City, 2000]**

Minamata City, *Minamata Disease. Its History and Lessons*, Minamata Disease Municipal Museum (Ed.), Minamata City Planning Division, Minamata, Japan, 2000

**[Mitra, 1986]**

S. Mitra, *Mercury in the Ecosystem*, Trans Tech Publications Ltd., Zwitserland, 1986

**[Munthe, 1992]**

J. Munthe, *Atmos. Environ.*, 1992, **26A**, 1461

**[Munthe, 2001]**

J. Munthe, I. Wängberg, N. Pirrone, Å Iverfeldt, R. Ferrara, R. Ebinghaus, X. Feng, K. Gådfeldt, G. Keeler, E. Lanzillotta, S. Lindberg, J. Lu, Y. Mamane, E. Prestbo, S. Schmolke, W. Schroeder, J. Sommar, F. Sprovieri, R. Stevens, W. Stratton, G. Tuncel, A. Urba, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 3007

**[Murphy, 1998]**

D. Murphy, D. Thomson, M. Mahoney, *Science*, 1998, **282**, 1664

**[Nakagawa, 1999]**

R. Nakagawa, *Chemosphere*, 1999, **38**, 1867

**[Nriagu, 2003]**

J. Nriagu, C. Becker, *Sci. Total Environ.*, 2003, **304**, 3

**[Pacyna, 1995]**

J. Pacyna, G. Keeler, *Water, Air, Soil Pollution*, 1995, **80**, 621

**[Pacyna, 2002]**

E. Pacyna, J. Pacyna, *Water, Air, Soil Pollution*, 2002, **137**, 149

**[Pendias, 1992]**

A.K. Pendias, H. Pendias, *Trace Elements in Soils and Plants*, 2<sup>nd</sup> editions, CRC Press, Boca Ratons, USA, 1992, 365p.

**[Petersen, 1990]**

G. Petersen, B. Schneider, H. Grassl, Å Iverfeldt, P. Misra, R. Bloxam, S. Wong, W. Schroeder, E. Voldner, J. Pacyna, *Report GKSS 90/E/24*, GKSS Forschungszentrum Geesthacht, Duitsland, 1994

**[Petersen, 1995]**

G. Petersen, Å Iverfeldt, J. Munthe, *Atmos. Environ.*, 1995, **29**, 47

**[Petersen, 2001]**

G. Petersen, R. Bloxam, S. Wong, J. Munthe, O. Krüger, S. Schmolke, A. Kumar, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 3063

**[Pfeiffer, 1989]**

W.C. Pfeiffer, L.D. Lacerda, O. Malm, C.M.M. Souza, E.G. De Silva, W.R. Bastos, *Sci. Tot. Environ.*, 1989, **78**, 233

**[Pfeiffer, 1991]**

W.C. Pfeiffer, O. Malm, C.M.M. Souza, L.D. Lacerda, E.G. De Silva, W.R. Bastos, *Forest Ecology and Management*, 1991, **38**, 239

**[Pirrone, 1996]**

N. Pirrone, G. Keeler, J. Nriagu, *Atmos. Environ.*, 1996, **30**, 2981

**[Pirrone, 1998]**

N. Pirrone, I. Allegrini, *Proceedings of the 11th World Clean Air Congress*, September 13-18, 1998, Durban, South Africa, 1998

**[Pirrone, 2001]**

N. Pirrone, P. Costa, J.M. Pacyna, R. Ferrara, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 2997

**[Pleijel, 1995]**

K. Pleijel, J. Munthe, *Atmos. Environ.*, 1995, **29**, 1441

**[Poissant, 1999]**

L. Poissant, M. Pilote, A. Casimir, *Atmos. Environ.*, 1999, **32**, 883

**[Pratt, 1988]**

J.M. Pratt, J. Aron, S.M. Chemaly, H.M. Marques, *In: The Biological Properties of Metal Alkyl Derivatives*, P.J. Craig, F. Glockling (Eds.), Royal Society of Chemistry, London, 1988, pp. 46-61

**[Pratt, 1993]**

J.M. Pratt, *Metal Ions in Biological Systems*, *In: The Biological Properties of Metal Alkyl Derivatives*, H. Sigel, A. Sigel (Eds.), Marcel Dekker, New York, 1993, pp. 229-286

**[Prestbo, 1995]**

E. Prestbo, N. Bloom, *Water, Air, Soil Pollution*, 1995, **80**, 145

**[Prestbo, 1996]**

E. Prestbo, N. Bloom, *In: R. Ebinghaus, G. Petersen, U. von Tumpling (Eds.), Fourth International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, August 4-8, Hamburg, Duitsland, 1996

**[Rasmussen, 1998]**

P. Rasmussen, G. Edwards, J. Kemp, C. Fitzgerald-Hubble, W. Schroeder, *Proceedings of Metals and the Environment: An International Symposium*, Metallurgical Society of the Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, May 3-7, Montreal, Canada, 1998

**[Robock, 1995]**

A. Robock, M.P. Free, *J. Geophys. Res.*, 1995, **100**, 11549

**[Rosman, 1999]**

K.J.R. Rosman, P.D.P. Taylor, *J. Anal. Atom. Spectr.*, 1999, **14**, 5N

**[Rolfhus, 1995]**

K. Rolfhus, W. Fitzgerald, *Water, Air, Soil Pollution*, 1995, **80**, 291

**[Ruiter, 1998]**

A. Ruiter, *Kwik*, in: *Chemische Feitelijkheden*, Samsom H.D. Tjeenk, KNCV, 1998

**[Sasakura, 1998]**

C. Sasakura, K.T. Suzuki, *J. Inorg. Biochem.*, 1998, **71**, 159

**[Schroeder, 1989]**

W. Schroeder, J. Munthe, O. Lindqvist, *Water, Air, Soil Pollution*, 1989, **48**, 337

**[Schroeder, 1998]**

W. Schroeder, J. Munthe, *Atmos. Environ.*, 1998, **29**, 809

**[Sellers, 1996]**

P. Sellers, C. Kelly, J. Rudd, A. MacHutchon, *Nature*, 1996, **380**, 694

**[Slemr, 1992]**

F. Slemr, E. Langer, *Nature*, 1992, **355**, 434

**[Solis, 2000]**

M.T. Solis, E. Yuen, P.S. Cortez, P.J. Goebel, *Am. J. Emergency Medicine*, 200, **18**, 599

**[Sommar, 1997]**

J. Sommar, M. Hallquist, E. Ljungström, O. Lindqvist, *J. Atmos. Chem.*, 1997, **27**, 233

**[Sommar, 1999]**

J. Sommar, X. Feng, K. Gådfeldt, O. Lindqvist, *J. Environ. Monitoring*, 1999, **1**, 435

**[Sommar, 2001]**

J. Sommar, K. Gådfeldt, D. Strömberg, X. Feng, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 3049

**[Spokes, 1995]**

L.J. Spokes, P.S. Liss, *Marine Chem.*, 1995, **49**, 201

**[Stratton, 1995]**

W. Stratton, S. Lindberg, *Water, Air, Soil Pollution*, 1995, **80**, 1269

**[Suzuki, 1979]**

T. Suzuki, *Dose-effect and dose-response relationships of mercury and its derivatives*, in: *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, J.O. Nriagu (Ed.), Elsevier North Holland Biomedical Press, Amsterdam, 1979, pp. 399-432

**[Taufher, 1974]**

G. Taufher, R. Dreos, G. Costa, M. Green, *J. Organometallic Chem.*, 1974, **81**, 107

**[TWG, 1990]**

Technische Werkgroep van het Verdrag van Parijs, *TWG 17/18/3, Overviews on contaminants in the marine environment*, Edinburgh, 19-23 maart, 1990

**[van Zundert, 1997]**

M. van Zundert, *Amalgaam en andere vulmiddelen in het gebit*, in: *Chemische Feitelijkheden*, Samsom H.D. Tjeenk, KNCV, 1997

**[Varekamp, 1986]**

J.C. Varekamp, P.R. Buseck, *Appl. Geochem.*, 1986, **1**, 65

**[Vlarem, 1995]**

Vlarem II, die keure, Brugge, Bijlage juli 1995

**[VMM, 2002a]**

VMM, *Mira-T-2002, Milieu- en natuurrapport Vlaanderen: Thema's*, Vlaamse Milieumaatschappij, Garant Uitgevers nv, Antwerpen/Apeldoorn, 2002, pp. 139-148

**[VMM, 2002b]**

VMM, Afd. Meetnetten en Onderzoek, Cdvp Imissiemeetnetten Lucht, *Luchtkwaliteit in het Vlaamse Gewest, Jaarverslag Imissiemeetnetten kalenderjaar 2001 en meteorologisch jaar 2001-2002*, Vlaamse Milieumaatschappij, Erembodegem, 2002, pp. 259-266

**[VMM, 2003]**

VMM, website, [http://: www.vmm.be](http://www.vmm.be), homepage>Lucht>Luchtkwaliteit>Normen

**[WHO, 1979]**

World Health Organization, *Environmental Health Criteria 1: Mercury*, Genève, 1979

**[Wood, 1968]**

J.M. Wood, F.S. Kennedy, C.-G. Rosen, *Nature*, 1968, **220**, 173

**[Wood, 1974]**

J.M. Wood, *Science*, 1974, **183**, 1049

**[Wood, 1979]**

J.M. Wood, Y.-T. Fanchiang, *In: Vitamin B<sub>12</sub>*, B. Zagalak, W. Friedrich (Eds.), W. de Gruyter, Berlijn, 1979, pp. 539-556

**[Wood, 1988]**

J.M. Wood, *In: The Biological Properties of Metal Alkyl Derivatives*, P.J. Craig, F. Glockling (Eds.), Royal Society of Chemistry, Londen, 1988, pp. 62-76

**[Xiao, 1994]**

Z. Xiao, J. Munthe, D. Strömberg, O. Lindqvist, *In: Mercury Pollution-Integration and Synthesis Section IV Chapter 6*, C. Watras, J. Huchabee (Eds.), Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 581-594, 1994

**[Xiao, 1995]**

Z. Xiao, D. Strömberg, O. Lindqvist, *Water, Air, Soil Pollution*, 1995, **80**, 789

**[Yin, 1997]**

Y. Yin, H. Alen, C. Huang, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **4b31**, 496



---

### **3. Analysetechniken**

---





## 3.1. Inleiding

Voor decennia lang, was koude damp atoomabsorptiespectrometrie (CVAAS) de meest gebruikte methode, maar tegenwoordig wordt atoomfluorescentiespectrometrie (AFS) meer en meer gebruikt. AFS heeft een groter lineair dynamisch bereik, een hogere gevoeligheid, is in staat om lagere detectielimieten toe te laten en is minder gevoelig aan interferenties dan AAS. De meest toegankelijke manier en meest gebruikte methode voor monsterintroductie van kwik is de koude damp techniek, omdat Hg een dampdruk van 0,16 Pa bij 20 °C heeft, wat overeenkomt met een concentratie van ongeveer 14 mg m<sup>-3</sup> in lucht. De koude damp techniek laat een directe bepaling toe, zonder gebruik te maken van een atomisatiesysteem. Vloeibare monsters kunnen geanalyseerd worden door reductie van de Hg-ionen in oplossing en het doorborrelen van de vloeistof met een inert gas, waardoor al het elementair Hg vrijkomt in de gasfase. Gelijkaardig kunnen vaste monsters opgelost worden, waarna de Hg-ionen in de oplossing gereduceerd worden en het Hg(0) door aëratie wordt vrijgesteld. Een ander monsterintroductiesysteem dat ook gebruikt wordt, is pyrolyse of elektrothermische vervluchtiging van Hg. Dit heeft als voordeel dat het monster niet in oplossing dient gebracht te worden, wat een belangrijke winst is in tijd en het risico op contaminatie en/of verliezen drastisch vermindert. Deze monsterintroductiesystemen kunnen gecombineerd worden met een preconcentratietechniek. De meest gebruikte techniek is de preconcentratie van kwik door amalgamatie met edele metalen, zoals zilver, platina, maar vooral goud, waarna het Hg door pyrolyse wordt vrijgesteld. Dit laat naast preconcentratie, ook de verwijdering van vluchtige interfererende componenten toe uit de gasstroom alvorens de meting te starten.

Meer en meer wint inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie (ICPMS) aan populariteit om Hg te bepalen. Deze multi-elementmethode is nochtans voor veel andere elementen gevoeliger dan voor Hg omdat Hg een hoge ionisatie-energie heeft (zie § 2.2.2. Tabel 2.2.), waardoor het een lagere ionisatiegraad heeft in het ICP. Deze techniek heeft echter zijn populariteit te danken aan zijn mogelijkheid om isotopenverhoudingen te meten. Deze laten onder andere toe om speciestransformatie na te gaan en isotopendilutie als kalibratiemethode te gebruiken.

Voor de speciatie van de verschillende kwikverbindingen worden vooral chromatografische technieken gebruikt en meer bepaald gas- en vloeistofchromatografie. Deze kunnen aan alle drie bovengenoemde analysetechnieken gekoppeld worden als monsterintroductiesystemen. In het geval van AAS en AFS dienen de verschillende species wel eerst omgezet te worden in atomair Hg alvorens ze naar de spectrometer te leiden.

Er bestaan nog tal van andere analysemethoden om Hg te bepalen, zowel spectrometrische, radiochemische als elektrochemische methoden. Een overzicht wordt

gegeven door Clevenger et al. [Clevenger, 1997]. De bespreking van de analysetechnieken in dit hoofdstuk zal beperkt worden tot AAS, AFS en ICPMS, daar deze in dit werk gebruikt werden en tevens de meest gebruikte bepalingmethoden voor Hg zijn.

Aangezien de optische spectrometrische methoden AAS en AFS zo verwant met elkaar zijn en de instrumentatie aan elkaar gekoppeld is, worden deze technieken samen behandeld.

## 3.2. Atoomabsorptie- en atoomfluorescentie-spectrometrie (AAS en AFS)

### 3.2.1. Historische achtergrond

[Welz, 1999; Ebdon, 1998]

Het begin van optische spectroscopie wordt in het algemeen toegeschreven aan Newton, die in 1672 de vaststelling beschreef dat zonlicht in verschillende kleuren splitst na doorgang door een prisma. De geschiedenis van absorptiespectrometrie is dus ook sterk verbonden met de observatie van zonlicht [Tyndall, 1898]. In 1802 ontdekte Wollaston zwarte lijnen in het zonnenspectrum, die later in detail onderzocht werden door Fraunhofer. In 1820 beweerde Brewster dat deze Fraunhoferlijnen veroorzaakt werden door absorptieprocessen in de zonneatmosfeer. De onderliggende principes van deze absorptie werden vastgelegd door Kirchhoff en Bunsen [Kirchhoff, 1860a,b,c; Kirchhoff, 1861] door hun onderzoek in het lijnenspectrum van alkali- en aardalkali-elementen. Zij toonden aan dat de typische gele lijn die uitgezonden wordt door natriumzouten in een vlam, identiek is aan de zwarte D-lijn in het zonnenspectrum. Kirchhoff en Fraunhofer hadden dus respectievelijk atoomemissie en atoomabsorptie geobserveerd. De relatie tussen emissie en absorptie werd geformuleerd in Kirchhoffs wet die algemeen geldig is en zegt dat elk materiaal dat licht kan uitzenden bij een welbepaalde golflengte, ook licht zal absorberen bij die golflengte. Het verband tussen de atoomstructuur en interactie van atomen met licht werd gelegd door Planck in 1900 in zijn kwantumwet van absorptie en emissie van licht waarbij een atoom enkel licht met een welbepaalde golflengte  $\lambda$  of frequentie  $\nu$  kan absorberen, m.a.w. dat atomen enkel energie kunnen opnemen of afstaan in welbepaalde energiekwanta:

$$e = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad 3.1.$$

waarin  $h$  = constante van Planck ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  J·s)

$c$  = lichtsnelheid ( $3 \cdot 10^8$  m·s<sup>-1</sup>)

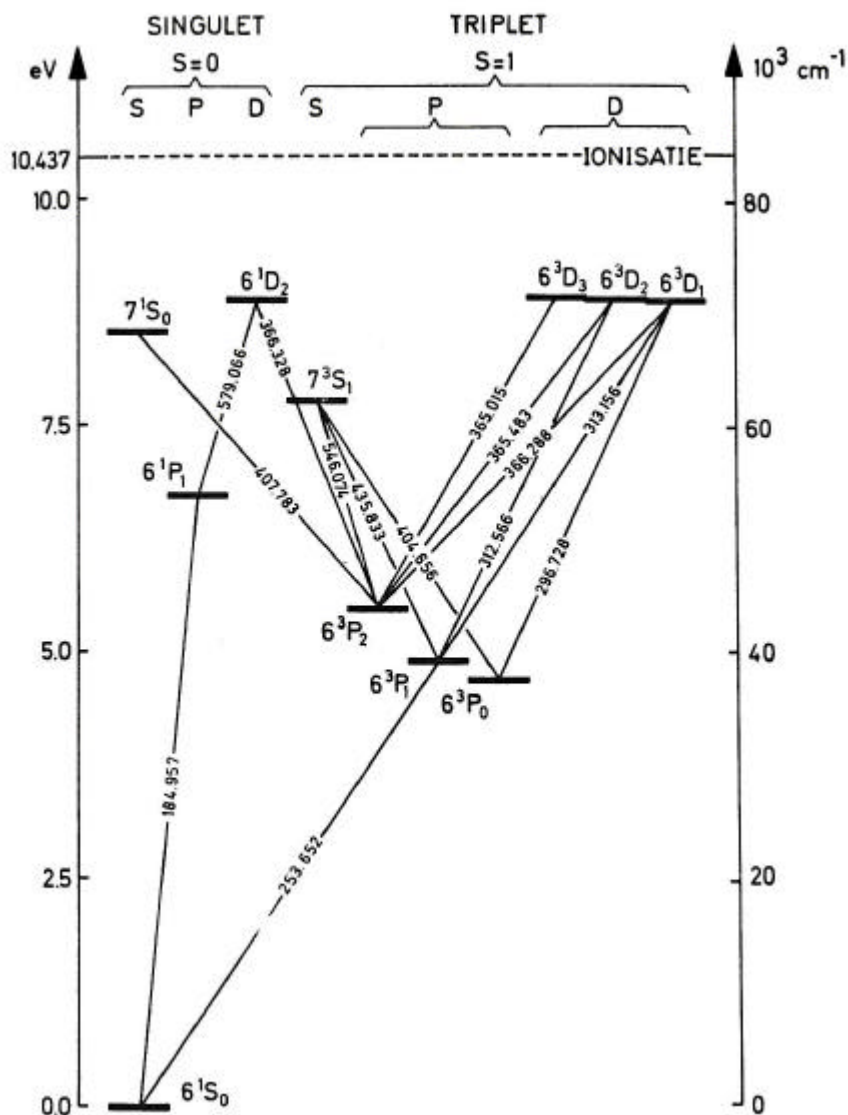
Op basis van dit en vele andere spectroscopische observaties stelde Bohr in 1913 zijn atoommodel voor, met als fundamenteel principe dat atomen zich enkel kunnen bevinden in discrete en karakteristieke energietoestanden, elk beschreven door een uniek set kwantumgetallen. Niettegenstaande Kirchhoff het principe van atoomabsorptie reeds in 1860 had vastgesteld en de theoretische basis gestaag was uitgebreid gedurende de volgende decennia, is het praktisch belang van deze techniek voor lange tijd niet erkend. De herontdekking van AAS gebeurde in 1955. Onafhankelijk van elkaar, werd door Walsh [Walsh, 1955] en Alkemade en Milatz [Alkemade, 1955a,b] AAS aanbevolen als een algemene toepasbare analytische techniek.

In 1962 was Alkemade de eerste om atoomfluorescentiespectrometrie als potentiële analytische techniek voor te stellen. Dit werd in 1964 gedemonstreerd door Winefordner en Vickers [Winefordner, 1964]. Niettegenstaande atoomfluorescentiespectrometrie, voor sommige elementen, de voordelen van een groot dynamisch gebied typisch voor atoomemissietechnieken en de hoge selectiviteit van atoomabsorptie combineert, is deze methode toch niet wijdverspreid.

## **3.2.2.    *Principe***

### **3.2.2.1.    Inleiding**

Atoomspectrometrie is dus gebaseerd op absorptie, fluorescentie of emissie van elektromagnetische straling door atomen of ionen, waarbij de overgangen slechts kunnen geschieden tussen welbepaalde discrete energietoestanden. In Figuur 3.1. worden de energetische transitie van kwik weergegeven in het zogenaamde term- of Grotrianschema. Voor de duidelijkheid zijn enkel de meest intense lijnen vermeld.



Figuur 3.1. Termschema van kwik [Grotrian, 1928].

### 3.2.2.2. AAS

[Welz, 1999; Ebdon, 1998]

In AAS meet men de selectieve absorptie van monochromatisch licht met energie  $h\nu_{0j}$  door atomen in de grondtoestand en legt men een kwantitatief verband tussen de gemeten absorptie en het aantal absorberende atomen (atomaire concentratie) in het monster.

$$\begin{array}{c}
 E_j \\
 \hline
 \uparrow \\
 n_{0j} = \frac{E_j - E_0}{h} \\
 \hline
 E_0
 \end{array}$$

Daar waar het verband tussen energie en golflengte gegeven wordt door de vergelijking van Planck, wordt de verdeling van de atomen over de verschillende energieniveaus gegeven door de vergelijking van Maxwell-Boltzmann:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} \cdot e^{-\frac{E_j - E_0}{kT}} \quad 3.2.$$

waarin  $N_j, N_0$  = aantal atomen respectievelijk in de aangeslagen toestand  $E_j$  en de grondtoestand  $E_0$

$g_j, g_0$  = statistische gewichtsfactoren van beide energieniveaus

$k$  = constante van Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ )

Hieruit volgt dat het aantal geëxciteerde atomen toeneemt met stijgende absolute temperatuur en golflengte. Aangezien de atomisatietemperatuur bij AAS relatief laag is (maximum 3000 K), zullen nagenoeg alle atomen zich in de grondtoestand bevinden en zal stralingsabsorptie enkel gebeuren door overgangen vanuit de grondtoestand. De hieraan verbonden spectraallijnen worden ook resonantielijnen genoemd.

De mate waarin licht met een bepaalde frequentie geabsorbeerd wordt door atomen is afhankelijk van de dikte van de absorberende laag  $l$  (cm) en de concentratie van de absorberende atomen  $c$  en wordt gegeven door de wet van Lambert-Beer:

$$I = I_0 \cdot e^{-klc} \quad 3.3$$

waarin  $I_0$  = lichtintensiteit van inkomende bundel

$I$  = lichtintensiteit na doorgang door het absorberend medium

$k$  = evenredigheidsconstante

Voor analytische doeleinden wordt de absorptantie  $A$  gebruikt:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = 0,4343 \cdot klc \quad 3.4.$$

Deze wet is slechts geldig voor monochromatisch licht en bij constante temperatuur en is een combinatie van de wet van Lambert, die een lineair verband legt tussen de absorptantie  $A$  en de laagdikte  $l$  bij een constante concentratie  $c$ :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = k' \cdot l \quad 3.5.$$

welke algemeen geldig is en de wet van Beer:

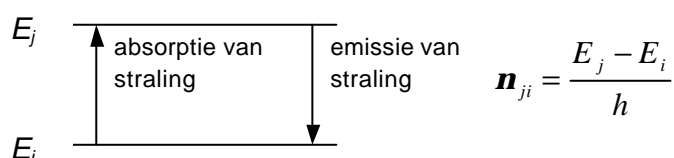
$$A = \log \frac{I_0}{I} = k'' \cdot c \quad 3.6.$$

Deze laatste wet, waarbij een lineair verband gelegd wordt tussen de absorptantie  $A$  en de concentratie  $c$  bij een constante laagdikte, kent talrijke uitzonderingen en is slechts geldig voor een relatief klein concentratiegebied. Bij hogere concentraties zal de kalibratiecurve negatief afbuigen. Een veel voorkomende oorzaak van deze afwijking is niet-absorberende straling en verstrooiing afkomstig van de lichtbron (bv. van het kathodemateriaal of vulgas, die binnen de spectrale bandbreedte van de monochromator vallen) [van Gelder, 1970; Menzies, 1960; Slavin, 1965]. Een andere spectrale oorzaak van afwijking treedt op wanneer lijnen van meer dan één transitie van het element binnen de spectrale bandbreedte van de monochromator gelegen [de Galan, 1969]. Dit is in principe ook het geval wanneer spectrale lijnen hyperfijne structuur vertonen (zie § 6.4.5.2.) [van Gelder, 1970; Wagenaar, 1974; Winefordner, 1964]. Gilmutdinov et al. [Gilmutdinov, 1992] schrijft de afwijking vooral toe aan niet-spectrale oorzaken, zoals de ruimtelijke inhomogene verdeling van de atomen en hun temperatuur doorheen het absorptievolume.

### 3.2.2.3. AFS

[Ebdon, 1998; Vandecasteele, 1993]

Atoomfluorescentiespectrometrie is gebaseerd op de absorptie van optische straling van een geschikte golflengte door gasvormige atomen in de grondtoestand en de resulterende terugval van de geëxciteerde atomen onder uitzending van licht, ook fluorescentiestraling genoemd.



De fluorescentiestraling is slechts een fractie  $F$  van de geabsorbeerde intensiteit, omdat er ook andere processen optreden die aanleiding geven tot stralingsloze emissie. Deze fluorescentieopbrengst  $F$  is een maat voor de productie-efficiëntie van de fluorescentiestraling en wordt gedefinieerd als:

$$F = \frac{I_f}{I_a} \quad 3.7.$$

waarin:  $I_f$  = intensiteit van de geëmitteerde straling of fluorescentiestraling  
 $I_a$  = intensiteit van de geabsorbeerde straling

Aangezien de geabsorbeerde straling  $I_a$

$$I_a = I_0 - I \quad 3.8.$$

waarin:  $I_0$  = intensiteit van de invallende straling

$I$  = intensiteit van de uittredende straling

wordt door substitutie van vergelijking 3.3. en van  $I_a$  in vergelijking 3.7. bekomen dat:

$$I_f = F \cdot I_0 (1 - e^{-k'lc}) \quad 3.9.$$

Voor kleine atoomconcentraties en na reeksontwikkeling kan vergelijking 3.9. geschreven worden als:

$$I_f = F \cdot I_0 k'lc \quad 3.10.$$

of

$$I_f = k' c \quad 3.11.$$

waarin:  $I_f$  = intensiteit van de fluorescentiestraling

$k'$  = evenredigheidsconstante

$c$  = concentratie van het te bepalen element

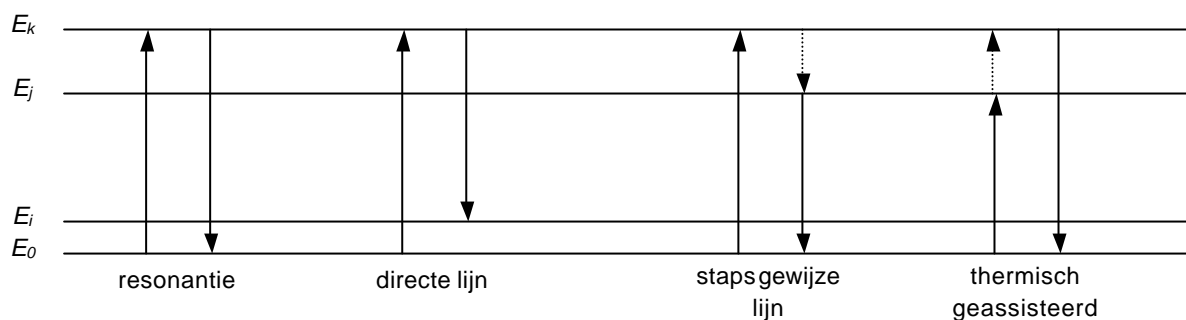
Er bestaan verschillende types van fluorescentie:

- 1) Bij resonantiefluorescentie is de golflengte van de uitgezonden straling dezelfde als van de geabsorbeerde straling. Dit type van fluorescentie wordt het meest gebruikt voor kwantitatieve analyse en werd ook in dit werk gebruikt.
- 2) Bij directe-lijn-fluorescentie zal een geëxciteerd elektron terugvallen naar een hogere energietoestand dan deze waarin het elektron oorspronkelijk aanwezig was, m.a.w. de golflengte van de uitgezonden straling is langer dan deze van de geabsorbeerde straling.
- 3) Bij stapsgewijze-lijn-fluorescentie wordt een atoom geëxciteerd naar een hogere energietoestand en ondergaat daarna een gedeeltelijke desactivatie, door botsing of andere stralingsloze processen, naar een lager energieniveau alvorens terug te vallen naar de grondtoestand.

4) Directe-lijn-fluorescentie en stapsgewijze-lijn-fluorescentie zijn voorbeelden van Stokes-fluorescentie: de fluorescentiestraling heeft een langere golflengte dan de geabsorbeerde straling.

5) Indien in het excitatieproces stralingsexcitatie gevolgd wordt door verdere thermische excitatie, dan spreekt men van thermisch geassisteerde fluorescentie.

In Figuur 3.2. worden deze verschillende soorten fluorescentiestraling voorgesteld.



**Figuur 3.2.** Voorstelling van de verschillende soorten fluorescentiestraling.

### 3.2.2.4. Koude damp techniek

Kwik heeft zijn unieke eigenschappen te danken aan zijn hoge dampspanning, wat maakt dat metallisch kwik vluchtig is bij kamertemperatuur. Daardoor bestaat de mogelijkheid om kwik te bepalen zonder atomisatiesysteem. Het element dient dus enkel gereduceerd te worden tot zijn metallische vorm vanuit andere componenten en in de dampfase gebracht te worden. Deze methode wordt de koude damp techniek genoemd, omdat de absorptiecel bij kamertemperatuur blijft. Dit in tegenstelling tot andere elementen, die deze eigenschap niet vertonen en die dus in atomaire toestand dienen gebracht te worden met behulp van vlam of oven. Door deze unieke eigenschap probeerden velen reeds kwik te bepalen in een vroeg stadium in de ontwikkeling van elementbepalingen. Mede ook door zijn reeds lang gekende toxiciteit was er een grote interesse om een gevoelige techniek voor Hg-bepaling te ontwikkelen. Daardoor komt het ook dat de bepaling van kwik via atoomabsorptie reeds veelvuldig in de literatuur vermeld werd, vóór de herontdekking van AAS door Walsh. Het eerste artikel werd gepubliceerd in 1930 door Müller en Pringsheim [Müller, 1930]; negen jaar later beschreef Woodson [Woodson, 1939] een instrument voor de bepaling van kwik in lucht. De meest succesvolle techniek voor de bepaling van kwik werd ontdekt door Poluektov en Vitkun [Poluektov, 1963; 1964]. Tijdens hun experimenten om kwik te bepalen met vlam-AAS ontdekten ze een ongewone verhoging in absorptie wanneer tinchloride toegevoegd werd aan het monster, te wijten aan de reducerende eigenschappen, waardoor kwik in atomaire toestand in de vlam terecht kwam. Daarop verwijderden ze verstuiver en vlam en doorborrelden



ze het monster na toevoeging van tinchloride met lucht, waarna het in een kwartsceel geleid werd. De detectielimiet die met deze techniek bereikt werd, was 0,5 ng. Polluektov en zijn collega's waren zeker niet de eersten die de reductie van kwikzouten naar elementair kwik met tinchloride beschreven, maar waren wel de eersten om deze techniek te gebruiken in combinatie met AAS. Hatch en Ott [Hatch, 1968] breidden deze techniek uit naar de analyse van metalen, gesteenten en bodemonsters. Het eerste commercieel verkrijgbaar toestel voor de bepaling van kwik met de koude damp techniek werd in 1971 geïntroduceerd [Kahn, 1971].

De nood om kwik te bepalen in zeer lage concentraties leidde tot de ontwikkeling van preconcentratie- en scheidingstechnieken. Vele van deze technieken waren gebaseerd op het feit dat kwik zeer edel is. Daardoor kan het gemakkelijk chemisch of elektrolytisch afgezet worden op bv. koper. Kaiser et al. [Kaiser, 1975] beschreef de verassing van biologische of niet-vluchtige anorganische monsters in een zuurstofstroom, waarna het vluchtige kwik geïncubateerd werd door amalgamatie op goudgas. Kwikdamp in de lucht kon ook op deze manier geïncubateerd en gepreconcentreerd worden.

### **3.2.3. Instrumentatie**

#### **3.2.3.1. AAS**

[LDC Analytical, 1992]

De in dit werk aangewende atoomabsorptiespectrometer is de Mercury Monitor<sup>TM</sup> 3200 (LDC Analytical Inc., Thermo Instruments Inc., Florida, USA), speciaal ontwikkeld voor de bepaling van kwik. Het is een dubbelstraalfotometer, bestaande uit een cilindervormige polypropyleen absorptiecel (waarin over de gehele lengte en evenwijdig aan elkaar een cilindervormige referentie- en monstercel), afgesloten met kwartsvensters en met een optische weglengte van 10 cm; een lagedruk kwiklamp met interferentiefilter, een tweevoudige fotodetector, waarbij de golflengte gemeten wordt bij 253,7 nm.

De kwiklamp is een met kwikdamp gevulde gloeilamp, waarin de kwikatomen geëxciteerd worden door botsing met het gloeiend filament, en bij terugvallen naar de grondtoestand het lijnenspectrum van kwik uitzenden. Dit licht wordt gecollimeerd door een eerste lens en door de absorptiecel gestuurd, waarbij de lichtbundel zowel door de referentie- als door de monsterkamer gaat. Een tweede lens focuseert de bundels in een tweevoudige fotocel. Eén sensor meet de lichtintensiteit komend door de monstercel, de andere cel meet de intensiteit komende door de referentiecel. Als draaggas wordt Ar gebruikt, omdat dit minder aanleiding geeft tot quenching dan N<sub>2</sub>.

### **3.2.3.2. AFS**

[P.S. Analytical Ltd., 1989]

De in dit werk aangewende atoomfluorescentiespectrometer is de Merlin model PSA 10023 (P.S. Analytical Ltd., Kemsig, Sevenoaks, U.K.) Dit toestel bestaat uit een intense kwiklamp, een open schouw, waarin het kwik geïntroduceerd wordt met behulp van argongas, een interferentiefilter om de gewenste golflengte af te zonderen en een fotodetector. De intensiteit van de fluorescentiestraling wordt gemeten onder een hoek van 90° ten opzichte van de invallende straling, om interferentie vanwege het niet-geabsorbeerd invallend licht te vermijden.

Beide spectrometers werden on line aan elkaar gekoppeld door de uitgang van het AAS-toestel te verbinden met de ingang van het AFS-toestel met behulp van tygon darm. Op die manier kunnen het absorptie- en fluorescentiesignaal quasi-simultaan gemeten worden voor elk monster. De signalen van beide toestellen worden gedigitaliseerd met behulp van een ADC-kaart en naar een PC gestuurd. Softwareprogramma's ontwikkeld op het laboratorium laten toe om het signaalprofiel (signaalintensiteit in functie van de tijd) op het scherm weer te geven en om de piekoppervlakte te berekenen na instelling van de integratiegrenzen [Vandecasteele, 1988]. Met behulp van cursoren worden de grenzen van de piek afgebakend.

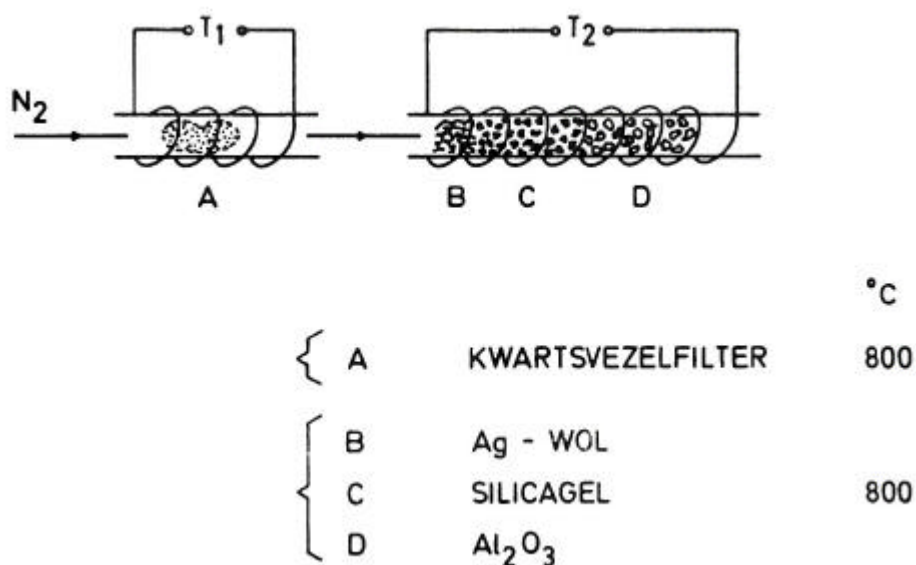
### **3.2.4. Monsterintroductionsystemen**

Verscheidene technieken zijn voorhanden om kwik in atomaire toestand vrij te stellen uit het monster alvorens het naar de absorptiecel wordt geleid. Afhankelijk van het monstertype kunnen aangewend worden: pyrolyse, reductie-aëratietechniek en preconcentratie op goud door amalgamatie. Deze laatste kan ook gebruikt worden in combinatie met de twee voorgenoemde technieken en heeft dan ook voordelen zoals een hogere gevoeligheid en vermijden van interferenties.

#### **3.2.4.1. Pyrolyse**

Kwik kan vrijgesteld worden uit vaste monsters door pyrolyse bij hoge temperatuur. Hierbij wordt het monster afgewogen op een kwartsvezelfilter en door middel van een Cu-Ni-spiraal verwarmd bij 700-800 °C, waarna het kwik, vervluchtigd uit het monster, gecollecteerd wordt op een goudabsorber, na doorgang door een zuiveringstrap. Deze laatste wordt gebruikt om organische bestanddelen tegen te houden en zo de goudabsorber te vrijwaren van vergiftiging en om spectrale interferenties te vermijden. Deze methode werd beschreven door

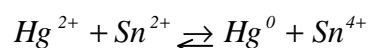
Dumarey en Dams [Dumarey, 1984b] en toegepast voor de bepaling van kwik in atmosferische aërosolen. Deze pyrolysemethode is zeer snel en kan toegepast worden op vaste monsters met hoofdzakelijk anorganische samenstelling.



Figuur 3.3. Opbouw van de zuiveringstrap.

### 3.2.4.2. Reductie-aëratietechniek

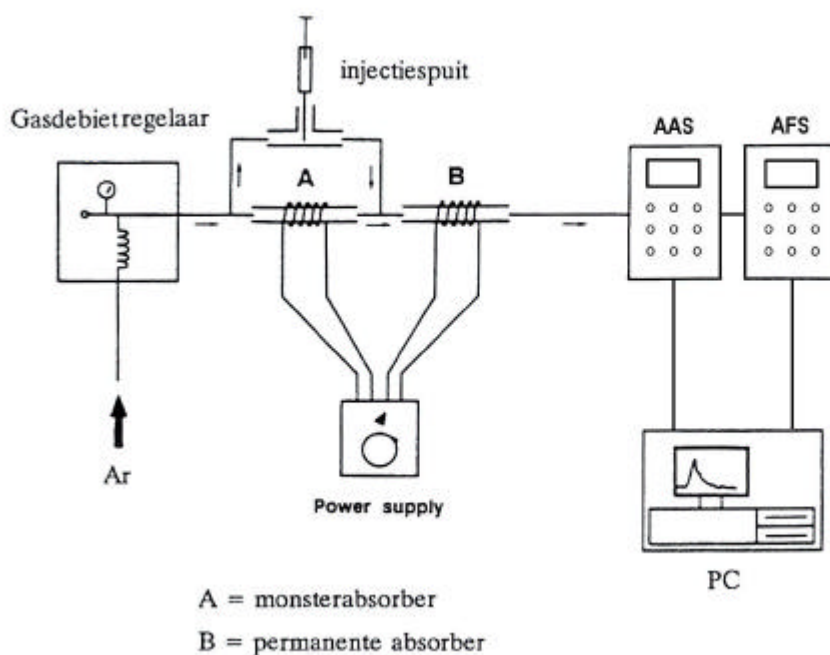
De pyrolysetechniek is niet bruikbaar voor monsters met een zeer laag kwikgehalte en/of met een hoge organische matrixsamenstelling. Voor deze monsters kan gebruik gemaakt worden van een nat-chemische destructiemethode. Hierbij worden de monsters opgelost in sterk zuur en oxiderend milieu om verliezen door vorming van Hg<sup>0</sup> tegen te gaan en om het organisch kwik om te zetten in Hg<sup>2+</sup>, waarna het gereduceerd kan worden tot elementair Hg met een reductans zoals tinchloride (SnCl<sub>2</sub>) of natriumboorhydride (NaBH<sub>4</sub>). Met betrekking tot interferenties (zie § 3.2.5.3.), geniet tinchloride de voorkeur op natriumboorhydride en werd dan ook in dit werk gebruikt (zie ook § 5.4.1.). Het kwik wordt gereduceerd tot zijn elementaire vorm door volgende reactie met SnCl<sub>2</sub>:



Het atomair kwik wordt uit de oplossing geaëreerd met behulp van een inert dragergas (in dit werk Ar) en naar de spectrometer geleid of vooraf gepreconcentreerd op goud.

### 3.2.4.3. Preconcentratie op goud door amalgamatie

Het kwik dat vrijgesteld wordt door pyrolyse of door reductie-aeratie kan gepreconcentreerd worden op een goudabsorber, waarna het door elektrothermische desorptie wordt vrijgesteld. Alvorens dit Hg naar de spectrometer te leiden, wordt het eerst gecollecteerd op een tweede goudabsorber, de zogenaamde permanente absorber, waarna het gedesorbeerd wordt en naar de spectrometer geleid. Dit wordt ook tweetrapsdesorptie genoemd en heeft als voordeel dat de vrijstelling van het kwik telkens vanaf dezelfde absorber gebeurt waardoor slechts één absorber gekalibreerd dient te worden. Er kunnen namelijk kleine fluctuaties in het gasdebiet voorkomen als gevolg van een verschil in de dichtheid van de absorberpakking, wat een invloed kan hebben op het signaal. Ook hier gebeuren de desorpties door middel van een Ni-Cr-verwarmspiraal (6 ohm m<sup>-1</sup>; lengte circa 1 m), gewikkeld rond de absorbers, waar een regelbare spanning over kan worden aangelegd met behulp van een transformator. In Figuur 3.4. wordt de analyseset-up van het tweetrapsdesorptiesysteem weergegeven.



**Figuur 3.4.** Analyseset-up gebruikmakend van het tweetrapsdesorptiesysteem.

### 3.2.4.4. Elektrolytische amalgamatie

Bij elektrolytische amalgamatie wordt kwik in oplossing gedurende elektrolyse afgezet op een koperkathode, waarna de kathode net als bij de pyrolysemethode verwarmd wordt, waardoor het kwik vrijgesteld wordt [Ebdon, 1998].

### **3.2.5. Interferenties**

[Welz, 1999; Vermeir, 1995]

Om de accuratesse van een analytische techniek te verhogen, dienen factoren die aanleiding geven tot fouten, vermeden te worden. Naast systematische fouten die veroorzaakt kunnen worden door contaminatie en verliezen, wat in het geval van kwik gemakkelijk kan voorkomen indien niet de juiste voorzorgsmaatregelen genomen worden, kan het optreden van interferenties ook aanleiding geven tot fouten. Er kunnen drie soorten interferenties onderscheiden worden: spectrale interferenties, kinetische interferenties en chemische matrixeffecten. Beter voorkomen dan genezen.

#### **3.2.5.1. Spectrale interferenties**

Spectrale interferenties zijn het gevolg van het optreden van niet-specifieke lichtabsorptie of verstrooiing tijdens de meting. Deze kunnen optreden wanneer vluchtige componenten, die aanleiding geven tot moleculaire absorptie in het desbetreffende golflengtegebied, ook in de lichtbundel terecht komen. Voorbeelden van deze componenten voor AAS en AFS zijn aceton, ethanol en benzeenderivaten [Manning, 1970]. Deze interferenties treden op bij specifieke monsters en kunnen vermeden worden door gebruik te maken van preconcentratie op goud [Temmerman, 1988], daar deze vluchtige componenten niet of slechts in zeer kleine mate geabsorbeerd worden en in het laatste geval afgebroken worden tijdens de desorptie.

Waterdamp zou aanleiding geven tot achtergrondabsorptie. Nochtans vertoont de H<sub>2</sub>O-molecule geen absorptiebanden op de spectrale lijn van kwik. De geobserveerde interferenties waren te wijten aan druppeltjes die uit de oplossing meegevoerd werden met de gasstroom of aan waterdamp die gecondenseerd werd in de absorptiecel [Stuart, 1978]. Dit kan vermeden worden door een droogmiddel te gebruiken of door de absorptiecel lichtjes te verwarmen. Voorzichtigheid dient echter geboden te worden bij gebruik van droogmiddelen omdat deze aanleiding kan geven tot analietverliezen. Ze werden in dit werk dan ook niet gebruikt.

#### **3.2.5.2. Kinetische interferenties**

De aanwezigheid van bepaalde ionen en complexvormers kunnen een invloed hebben op de snelheid waarmee het kwik uit oplossing wordt vrijgesteld bij de reductie-aëratietechniek, waardoor dus kinetische interferenties optreden. Deze hebben echter geen invloed op de kwantitatieve vrijstelling. Hg<sup>2+</sup> vormt stabiele complexen met o.a. Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, humuszuren, aminozuren (cysteïne, dikwijls toegevoegd als complexvormer om een betere herhaalbaarheid

te verkrijgen en aanwezig in veel biologische monsters) en eiwitten met een SH-groep, waardoor de vrijstelling van kwik vertraagd wordt. Deze interferenties kunnen vermeden worden door gebruik te maken van preconcentratie door amalgamatie op goud.

### **3.2.5.3. Chemische matrixeffecten**

Door de aanwezigheid van bepaalde ionen in de monsters kunnen chemische reacties optreden tijdens de reductie-aëratie waardoor het kwik niet kwantitatief vrijgesteld kan worden en er dus chemische matrixeffecten optreden. Wanneer tinchloride gebruikt wordt als reducerend agens zullen vooral I<sup>-</sup> en Se(IV) sterker interfereren. Bij gebruik van natriumboorhydride zullen een aantal zware metalen hierdoor gereduceerd worden en reageren met kwik. In principe zijn deze interferenties analoog aan deze die optreden bij gebruik van de hydridegeneratietechniek. Gereduceerde edele metalen zoals Au, Pd, Pt, Ag kunnen reageren met kwik en amalgamen vormen, minder edele metalen kunnen met kwik binden door cementatie. Door langer aëren, zal het kwik niet méér uit de oplossing vrijgesteld worden. Deze interferentie kan ook niet vermeden worden door preconcentratie op goud. Deze matrixeffecten kunnen onderzocht worden door opbrengst-experimenten.

Wanneer kwik gepreconcentreerd wordt op goud door amalgamatie op een edel metaal kunnen dezelfde interferenties te wijten aan zware metalen optreden. Dit risico is veel groter bij gebruik van natriumboorhydride omdat dit een veel sterker reductans is dan tinchloride, waardoor een groter aantal componenten wordt vrijgesteld en daar de reactie veel aggressiever is, kunnen meer druppeltjes meegevoerd worden. Hierdoor kan het oppervlak van de goudabsorber gedeeltelijk of volledig vergiftigd worden, waardoor volledige amalgamatie niet meer mogelijk is. Herconditionering van de goudabsorber is dus van tijd tot tijd nodig.

## **3.2.6. Kalibratie**

### **3.2.6.1. Injectiemethode met verzadigde kwikdamp**

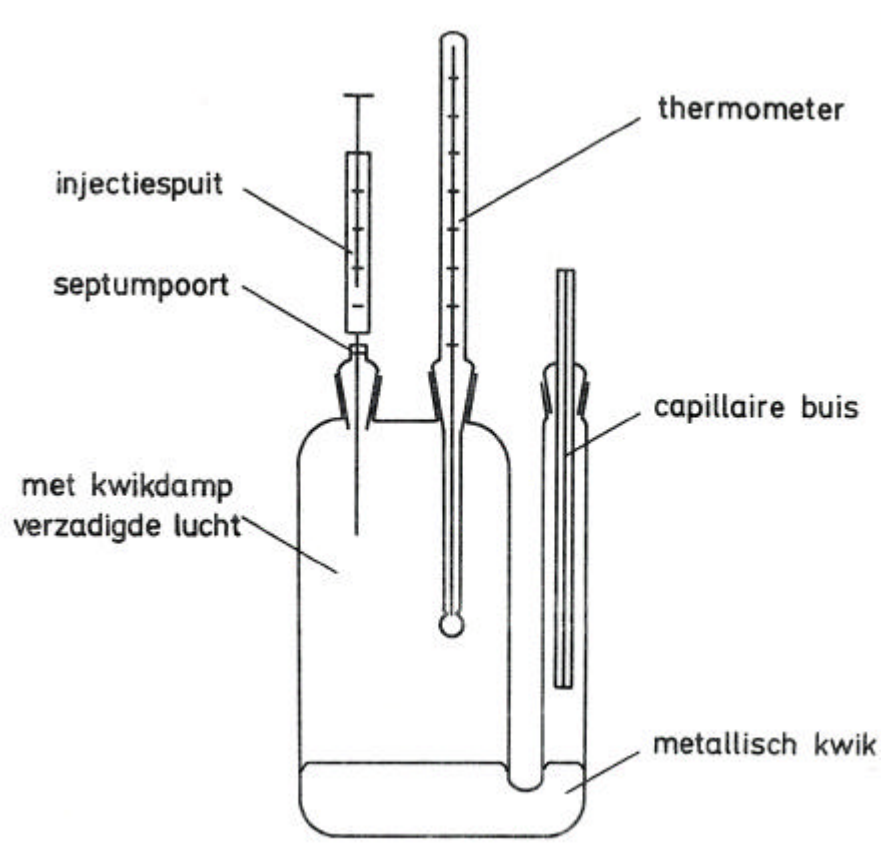
Bij deze kalibratiemethode wordt een kalibratiecurve verkregen door stijgende hoeveelheden kwikdamp te injecteren en de respectievelijke signaaloppervlakten uit te zetten in functie van de corresponderende hoeveelheden kwikdamp. Deze hoeveelheden kwikdamp werden verkregen door kortstondige injectie van een volume lucht dat verzadigd is met kwikdamp. Een afgesloten glazen vat dat metallisch kwik bevat is in een thermostaatbad geplaatst, waarvan de temperatuur tot op 0,1 °C constant gehouden wordt. Met behulp van een gasdichte gekalibreerde injectiespuit (Hamilton) wordt via een septum een bepaald volume van

de bovenstaande, met kwikdamp verzadigde lucht opgezogen en vervolgens rechtstreeks op de permanente absorber geïnjecteerd. Om te beletten dat er na herhaaldelijk opzuigen een onderdruk zou ontstaan, is het vaatje door middel van een capillaire buis in een zijarm verbonden met de buitenlucht. In Figuur 3.5. is de betreffende opstelling weergegeven. Het kwikgehalte van de geïnjecteerde lucht is bij verzadiging afhankelijk van de druk ( $P$ ) en de temperatuur ( $T$ ). Aan de hand van de ideale gaswet kan dan het aantal mol kwik ( $n$ ) in het opgezogen volume ( $V$ ) berekend worden volgens:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$$

waarin:  $R = \text{gasconstante } (8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$   
 molaire massa Hg =  $200,59 \text{ g mol}^{-1}$

Hiervoor wordt gebruik gemaakt van gegevens betreffende de dampspanning van vloeibaar Hg als functie van de temperatuur [Weast, 1971]. Na linearisatie ( $\log(\text{dampspanning})$  in functie van  $T^{-1}$ ) wordt door middel van lineaire regressie (methode van de kleinste kwadraten) de best passende rechte berekend, wat toelaat de dampdichtheid te berekenen per  $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . De zo verkregen waarden worden weergegeven in de Appendix (10.2.).



**Figuur 3.5.** Opstelling voor de kalibratie via injectie van verzadigde Hg-damp.

Opdat deze methode accuraat zou zijn, dient rekening gehouden te worden met een aantal parameters.

- 1) De injectiespuit dient geconditioneerd te worden alvorens injecties te doen. Dit wordt gedaan door de injectiespuit te vullen met met kwik verzadigde lucht en gedurende minstens 10 minuten te laten staan. Op die manier komt de binnenwand in evenwicht met de verzadigde kwikdamp en bekomt men geen verliezen door adsorptie aan de wand [Dumarey, 1984a].
- 2) Er dient ook voor gezorgd te worden dat de temperatuur in het vaatje steeds lager is dan de omgevingstemperatuur, omdat anders condensatie van kwikdamp aan de wand van de injectiespuit kan optreden [Temmerman, 1982].
- 3) Verder dient het kwikoppervlak zuiver te zijn om de evenwichtsinstelling tussen vloeibare en gasvormige fase te garanderen. Na langdurig gebruik kan er zich een oxidelaag gevormd hebben op het oppervlak.
- 4) Na opzuiging dient de injectie zo snel mogelijk te gebeuren om verliezen door diffusie via de naald tegen te gaan.

### **3.2.6.2. Kalibratie met standaardoplossingen**

Bij externe kalibratie met standaardoplossingen wordt een ijklijn opgesteld door meting van een reeks standaardoplossingen met gekende analietconcentratie, waarna de geobserveerde signaalintensiteiten worden uitgezet in functie van de absolute hoeveelheid analiet. Deze methode is bruikbaar wanneer monsters in oplossing dienen gemeten te worden. Deze methode vergt echter meer tijd en bovendien dienen de kwikoplossingen met lage concentratie dagelijks vers bereid te worden omdat ze niet stabiel zijn. Daarom werd de accuratesse van de injectiemethode met verzadigde kwikdamp getest a.d.h.v. een aantal standaardoplossingen. Een goede overeenkomst werd verkregen met de theoretische hoeveelheid kwik in de standaardoplossingen en daarom werd besloten om ook voor oplossingen de injectiemethode met verzadigde kwikdamp als kalibratiemethode te gebruiken.



## **3.3. Inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie (ICPMS)**

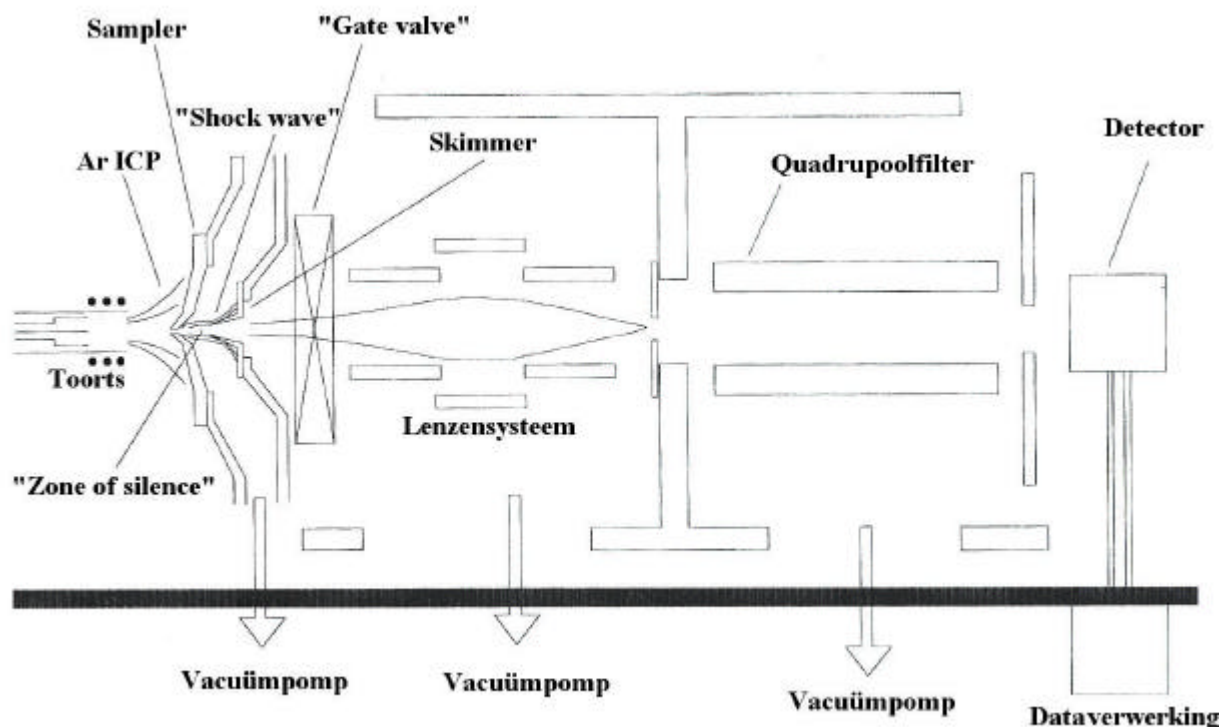
### **3.3.1. Inleiding**

Nadat het bestaan van verschillende isotopische vormen van elementen voor het eerst was aangetoond door Thompson, werd de techniek van massaspectrometrie ontwikkeld door Aston en Dempster, die accurate metingen van ionenmassa's en abundanties rapporteerden in 1918-1919. Vanaf dit beginstadium, waarbij gebruik werd gemaakt van magnetische en elektrische velden om ionen met verschillende massa's te scheiden, is massaspectrometrie gegroeid tot een zeer belangrijke techniek voor de bepaling van organische en anorganische componenten en elementen. Gray was de eerste om het inductief gekoppeld plasma als een ideale ionenbron aan te zien voor atomaire massaspectrometrie en ontwikkelde samen met Houk et al. [Houk, 1980] een interface, nodig om een bij atmosferische druk werkend plasma en een massaspectrometer onder vacuum aan elkaar te koppelen en de ionen uit het ICP te extraheren. In 1983 werd ICPMS commercieel verkrijgbaar en sedertdien is deze techniek uitgegroeid tot een krachtige methode voor de bepaling van spoor- en ultraspoorelementen.

### **3.3.2. Principe**

[Vanhaecke, 1997; Turner, 1998]

In de standaardconfiguratie is een ICPMS-toestel voorzien van een pneumatische verstuiver en verstuiverkamer als monsterinleidingsysteem. De rest van de set-up is voorgesteld in Figuur 3.6. De te analyseren oplossing wordt door middel van een peristaltische pomp opgezogen en naar een verstuiver geleid, die de vloeistof omzet in een aërosol. De verstuiverkamer zorgt er dan voor dat enkel de kleinste druppeltjes het plasma bereiken, doordat de grotere druppels bij doorgang door de verstuiverkamer geïmpacteerd worden op de wanden en afgevoerd worden. Dit is noodzakelijk daar enkel kleine druppels aanleiding geven tot een snelle desolvatie, atomisatie en ionisatie in het plasma en zo overbelading en daarmee gepaarde instabiliteit van het plasma vermeden wordt. Het plasma kan beschouwd worden als een heet gasmengsel (ionisatietemperatuur ongeveer 7500 K), bestaande uit moleculen, atomen, ionen en elektronen en wordt gegenereerd aan het uiteinde van een toorts. Wanneer het monster geïntroduceerd wordt in het plasma ondergaat het achtereenvolgens desolvatie, atomisatie, excitatie en ionisatie.



**Figuur 3.6.** Standaardconfiguratie van een ICP-massaspectrometer [Turner, 1998].

De overgang tussen het bij atmosferische druk werkende ICP en de massaspectrometer, die slechts onder een vacuum beter dan  $10^{-5}$  mbar operationeel is, wordt bewerkstelligd door een interface. Als gevolg van het drukverschil wordt het gas geëxtraheerd. Een bundel, bestaande uit ionen, elektronen en neutrale deeltjes, verlaat de interface. Een op negatieve spanning gebrachte extractielens trekt de positieve ionen aan en leidt ze naar de rest van het elektrostatisch lenzensysteem, dat ervoor zorgt dat de in het plasma gevormde positieve ionen zo efficiënt mogelijk naar de quadrupoolmassaspectrometer geleid worden. Deze treedt op als massafilter en zal enkel ionen met een massa-tot-lading-verhouding ( $m/z$ ) gelegen binnen een relatief nauw venster doorlaten. Tenslotte worden de doorgelaten ionen gedetecteerd met behulp van een elektronenvermenigvuldiger.

De mate waarin elementen geïoniseerd worden hangt af van hun ionisatie-energie en de Saha-vergelijking geeft een schatting weer van de efficiëntie van het ICP als ionenbron [Vanhaecke, 1997; Douglas, 1998; Beauchemin, 2000a]:

$$K = \frac{n_i \cdot n_e}{n_a} = \left[ \frac{2pm_e kT_{ion}}{h^2} \right]^{3/2} 2 \frac{Z_i}{Z_a} \cdot e^{-\frac{I}{kT_{ion}}}$$

waarin:  $K$  = Saha-evenwichtsconstante

$n_i, n_e, n_a$  = respectievelijk ionen-, elektronen- en atomendensiteit

$m_e$  = massa van het elektron

$k$  = Boltzmann constante ( $1,38 \cdot 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$T_{ion}$  = ionisatietemperatuur (K)

$h$  = constante van Planck ( $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ )

$Z_i, Z_a$  = respectievelijk ionaire en atomaire partitiefunctie

$I$  = ionisatie-energie (J)

Hieruit kan de ionisatiegraad  $a$  berekend worden:

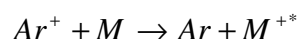
$$a = \frac{n_i}{n_a + n_i} = \frac{\left[ \frac{n_i n_e}{n_a} \right]}{n_e + \left[ \frac{n_i n_e}{n_a} \right]} = \frac{K}{n_e + K}$$

Uit deze formules kan afgeleid worden dat bij hoge ionisatietemperatuur (7000-8000 K) en elektronendichtheid ( $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) in het ICP, de meeste elementen voor meer dan 90% geïoniseerd zijn. Hg heeft echter, zoals As, Se en S, een hoge ionisatie-energie (voor Hg  $10,5 \text{ eV} \approx 1,68 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ ), waardoor dit element slechts voor ongeveer 30% zal geïoniseerd worden.

De voornaamste mechanismen voor ionisatie die onderscheiden kunnen worden zijn [Beauchemin, 2000a; Hasegawa, 1992]:

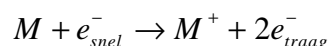
#### 1) Ladingsoverdracht tussen argonionen en analietatomen.

In dit geval is het resulterend analietion in het algemeen in een geëxciteerde toestand. Niettegenstaande de detectie van ionen bij massaspectrometrie onafhankelijk is van hun excitatietoestand, kan dit proces enkel optreden indien de totale energie nodig voor ionisatie en excitatie van M kleiner is dan de eerste ionisatie-energie van Ar (15,76 eV). Het is tevens mogelijk dat analietionen gevormd worden door ladingsoverdracht vanwege andere ionen dan  $\text{Ar}^+$  (zie § 3.3.5.2. en § 6.3.4.).



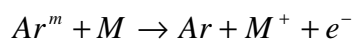
#### 2) Elektronenimpact-ionisatie

Dit is het resultaat van de botsing tussen een analietatoom M en een elektron indien de kinetische energie van het botsend elektron groter is dan de energie nodig voor ionisatie.

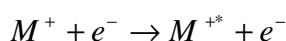
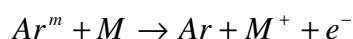


### 3) Penning-ionisatie

Deze ionisatie is het gevolg van botsing van een analietatoom  $M$  met een metastabiel argonatoom  $Ar^m$ . Het resulterend analietion kan zowel in grond- als in geëxciteerde toestand zijn, afhankelijk van de energieën betrokken bij de botsing. De overmaat energie wordt als kinetische energie door het elektron afgevoerd.



Dit mechanisme is niet geldig voor geëxciteerde ionen waarvoor de som van de ionisatie-energie en de excitatie-energie groter is dan de excitatie-energie van  $Ar^m$ . In dat geval gaat een tweestapsreactie door, waarbij botsing met een elektron optreedt.



### 3.3.3. Instrumentatie

Het in dit werk gebruikte ICPMS-toestel is de Perkin-Elmer Sciex Elan 5000 ICP massaspectrometer.

De toorts bestaat uit 3 concentrische buizen, waarvan 2 kwartsbuizen, waardoor argongas stroomt en waarrond een watergekoelde inductiespoel gewikkeld is. Door de buitenste kwartsbuis stroomt het plasmagas of koelgas dat dient om het plasma in stand te houden en zorgt voor een thermische afscherming tussen het plasma en de buitenste kwartsbuis. Door de middelste buis stroomt het hulpgas dat dient om de positie van het plasma te regelen. Door de centrale buis of injector tube, bestaande uit alumina, wordt het monsteraërosol door middel van het draaggas in het plasma geïntroduceerd. Door de koperen spoel wordt een hoogfrequente wisselstroom gestuurd, geleverd door een RF-generator (maximaal vermogen 1400 W), die een wisselend magnetisch veld opwekt, waardoor de elektronen in het plasma worden versneld en een cirkelvormige baan gaan beschrijven. Een initiële ionisatie om het plasma op te starten wordt verwezenlijkt door een Tesla-ontlading, d.i. een kortstondige hoogspanningsvonk. Door botsing tussen elektronen en argonatomen treedt verdere ionisatie op en wordt het plasma in stand gehouden.

De interface bestaat uit twee opeenvolgende, coaxiaal geplaatste en watergekoelde nikkel kegels, de sampler en de skimmer, voorzien van een kleine centrale opening. De toorts wordt zodanig gepositioneerd dat de zone met maximale ionendensiteit door de sampler geëxtraheerd wordt. In de ruimte tussen de sampling cone en de skimmer, de expansiekamer,

expandeert het gas, zodat enkel het centrale gedeelte geëxtraheerd wordt door de skimmer. Het overige gas wordt weggepompt, zodat in de expansiekamer nog maar een druk heerst van ongeveer 5 mbar.

Het elektrostatisch lenzensysteem bestaat uit een set van cilindervormige lenzen. De negatief geladen extractielens zorgt voor de extractie van de positief geladen ionen en leidt ze naar de rest van het lenzensysteem, terwijl elektronen, eventueel aanwezige negatieve ionen en neutrale deeltjes weggepompt worden. Een aantal elektrostatische lenzen zorgt er dan voor dat de positieve ionen zo efficiënt mogelijk naar de quadropoolmassaspectrometer geleid worden. Vóór het elektrostatisch lenzensysteem is een fotonstop geplaatst, die de fotonen geëmitteerd door het plasma zo veel mogelijk tegenhoudt, opdat ze niet zouden invallen op de detector en zo aanleiding zouden geven tot een continu achtergrondsignaal. De quadropoolmassaspectrometer bestaat uit 4 cilindrische goudgecoate keramische staven die evenwijdig gepositioneerd zijn. De diametraal tegenover elkaar staande staven zijn elektrisch met elkaar verbonden en op elk paar wordt een spanning van gelijke grootte, doch met tegengestelde potentiaal gebracht, bestaande uit een gelijkspannings- en een wisselspanningsgedeelte. Aldus wordt tussen de staven een elektrisch veld opgebouwd dat slechts één massa-tot-lading-verhouding doorlaat. Andere ionen hebben een onstabiele baan, botsen tegen de staven, worden ontladen en weggepompt.

### **3.3.4. *Monsterintroductiesystemen***

#### **3.3.4.1. Inleiding**

Oorspronkelijk werd ICPMS ontwikkeld voor de analyse van vloeibare of in oplossing gebrachte monsters. Pneumatische verstuiving wordt als standaardmethode voor monsterintroductie bij ICPMS aangewend. Ondertussen zijn tal van andere systemen ontwikkeld voor de introductie van gasvormige, vloeibare en vaste monsters [Montaser, 1998; Beauchemin, 2000a,b]. Deze voor de directe analyse van monsters zijn laserablatie (laser ablation) [Günther, 2000], directe-monster-introductie (direct sample insertion) [Karanassios, 2000], boog- en vonkablatie (arc and spark ablation) [Longerich, 1999], slurry verstuiving (slurry nebulization) [Ebdon, 1990] en elektrothermische vervluchtiging [Kurfürst, 1998; Grégoire, 2000].

Er wordt enkel dieper op pneumatische verstuiving en elektrothermische vervluchtiging ingegaan, daar deze monsterintroductiesystemen in dit werk gebruikt werden.

### **3.3.4.2. Pneumatische verstuiving**

Als gevolg van zijn lage kostprijs, instrumentele eenvoud, uitstekende stabiliteit en geschiktheid voor routineanalyses, is de conventionele pneumatische verstuiver nog steeds het meest gebruikte monsterinroductiesysteem bij ICPMS. Nadeel hiervan is echter de beperking tot analyse van vloeibare monsters. Vaste monsters dienen in oplossing gebracht te worden, waardoor het risico op contaminatie en/of analietverliezen verhoogt. Andere nadelen zijn de lage transportefficiëntie (1-2%) en de simultane introductie van analiet en matrix, wat aanleiding kan geven tot spectrale en niet-spectrale interferenties.

### **3.3.4.3. Elektrothermische vervluchtiging**

#### **3.3.4.3.1. Inleiding en historische achtergrond**

[Welz, 1999; Grégoire, 2000]

Elektrothermische vervluchtiging werd oorspronkelijk ontwikkeld voor AAS, maar vond dankzij de talrijke voordelen, uitbreiding naar andere analysetechnieken zoals ICPAES en ICPMS. Enige duidelijkheid hieromtrent wordt gegeven in de hierna volgende historische ontwikkeling van elektrothermische vervluchtiging.

Elektrothermische vervluchtiging heeft veel te danken aan de fascinatie die L'vov had voor AAS en de daarmee gepaarde inspanningen die hij geleverd heeft. Toevallig in contact gekomen met AAS, gebruikte hij een cilindrische grafietoven als atomisatiesysteem voor zijn experimenten. Zijn eerste publicatie over het onderzoek naar atomaire absorptiespectra door totale vervluchtiging van het monster in een grafietkuvet verscheen in 1959 (in het Russisch) [L'vov, 1959] en werd 25 jaar later naar het Engels vertaald [L'vov, 1984]. Zijn werk werd pas ruimer bekend door zijn eerste publicatie in het Engels in 1961 [L'vov, 1961]. L'vov vond de grafietkuvet echter niet uit, net zomin als AAS niet door Walsh was ontdekt. Een verwarmde grafietbuis voor emissiemetingen werd reeds in het begin van vorige eeuw gebruikt door King [1908]. Opsporing naar de origine van deze oven leidde terug naar de 19<sup>de</sup> eeuw, waar Lockyer deze apparatuur gebruikte voor de studie van absorptiespectra van metaaldampen bij verhoogde temperatuur [Lockyer, 1878]. Niettemin was L'vov zonder twijfel de eerste die na de herontdekking van AAS een elektrisch verwarmde oven als atomisatiesysteem gebruikte. GFAAS heeft zijn succes als techniek te danken aan de onvermoeide inspanningen van L'vov. Gedurende de jaren '60 was L'vov in staat om meer dan 40 elementen met absolute detectielimieten tussen 0,01 en 10 pg te detecteren.

De belangrijkste bijdrage tot de verdere ontwikkeling van GFAAS, kwam ongetwijfeld van Massmann, die zijn eerste resultaten in 1966 publiceerde [Massmann, 1966]. Hij vereenvoudigde het ontwerp van de grafietoven drastisch; in plaats van het monster op een

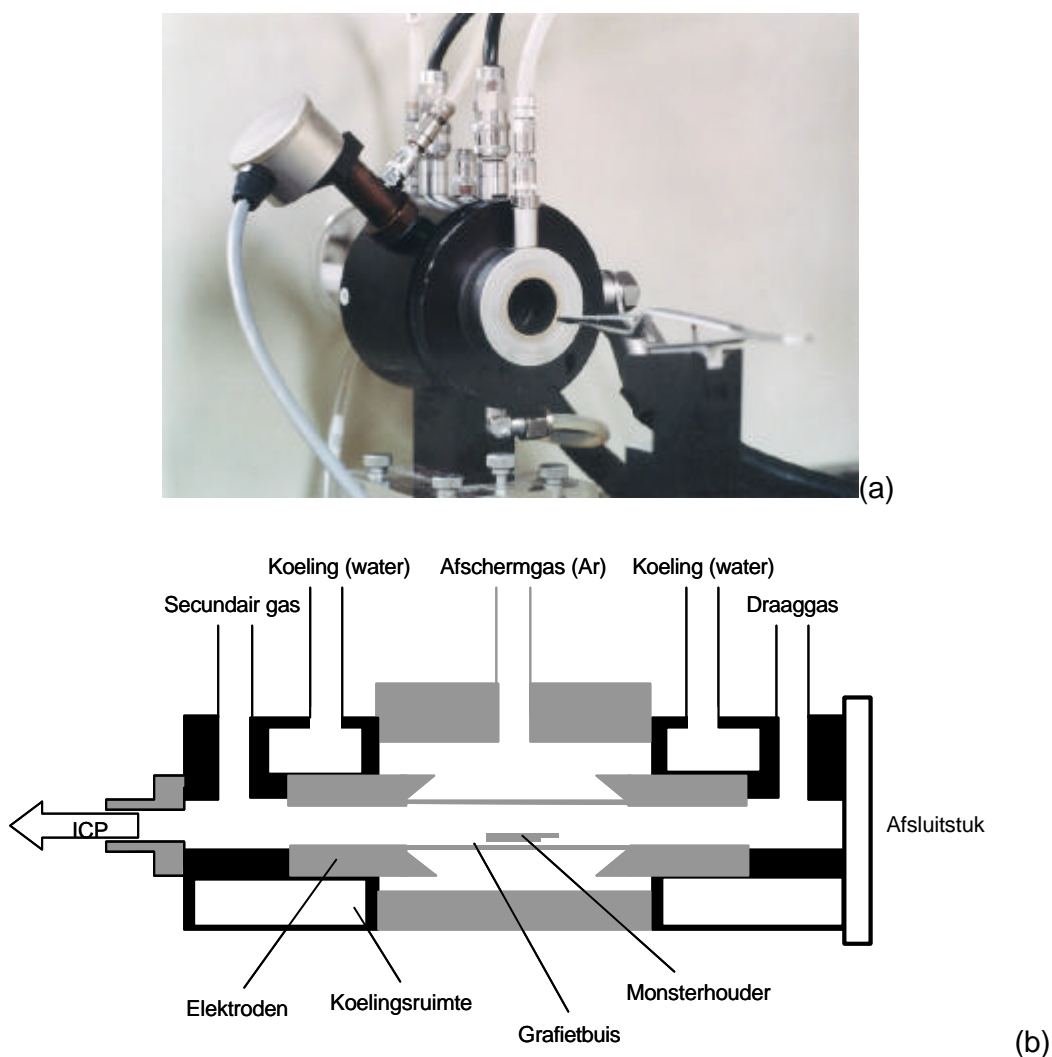
koolstofelektrode in een voorverwarmde oven te brengen zoals L'vov deed, werd het monster geatomiseerd vanaf de grafietbuiswand door snelle verwarming. L'vov was juist afgestapt van dat principe, omdat het monster in zeer korte tijd dient vervluchtigd te worden, om verliezen door diffusie te kunnen verwaarlozen, zodat hij verwarming vanaf een grafietbuiswand te traag vond. Massmann bereikte detectielimieten die 10 keer hoger lagen dan deze van L'vov. Ondanks de zwakke punten van Massmanns oven (die slechts door weinig mensen geweten waren in die tijd) werden nagenoeg alle commerciële atomisatiesystemen gebouwd in de jaren '70 en '80 gebaseerd op dit principe. De eerste commercieel verkrijgbare grafietoven, de HGA-70, werd op de markt gebracht door Perkin-Elmer in 1970. In het begin had deze techniek echter te kampen met serieuze spectrale interferenties, matrixeffecten en een variërende gevoeligheid. Deze nadelen werd tegengegaan door de introductie van L'vovs platform. Dit leidde tot de algemene aanvaarding van de grafietoventechniek als betrouwbare analytische methode. Slavin zette L'vovs ideeën in praktijk om met zijn concept van gestabiliseerde-temperatuur-platform-oven (Stabilized Temperature Platform Furnace, STPF) [Slavin, 1981].

In 1974 koppelden Nixon et al. [Nixon, 1974] ETV aan ICPAES. Het wijdverspreid gebruik van ETV-ICPAES werd verhinderd door moeilijkheden bij conventionele spectrometers om transiënte signalen accuraat te meten, vooral wanneer achtergrondcorrectie nodig is. Detectielimieten waren ook niet competitief in vergelijking met GFAAS. De komst van solid-state array detectors voor ICPAES-spectrometers laat de meting (met achtergrondcorrectie) toe van snelle transiënte signalen en kan resulteren in een vernieuwde interesse in deze techniek. ICPMS bood een tweede mogelijkheid om ETV succesvol te koppelen aan Ar-plasma's. De hoge gevoeligheid van ICPMS, die GFAAS beconcurrerde (en zelfs overtrof) inzake detectievermogen, bood ook de mogelijkheid om isotopenverhoudingen te meten van individuele elementen. Kort na de introductie van ICPMS, wijzen Gray en Date [Gray, 1983] op het feit dat de meeste van de 'permanente' achtergrondpieken in ICPMS afkomstig zijn van water, wat leidt tot hoge waterstof- en zuurstofpopulaties in het plasma, dewelke typisch  $10^8$  keer groter zijn dan deze van de analietionen. De auteurs suggereerden dat ETV water zou kunnen elimineren uit de monsterstroom en zo deze interferenties zou verminderen.

Ondertussen werd ETV-ICPMS reeds gebruikt voor vele toepassingen, zowel voor een groot aantal elementen als in een groot aantal verschillende matrices. Tal van voorbeelden van publicaties worden gegeven door Grégoire [Grégoire, 2000].

#### **3.3.4.3.2.            *Instrumentatie***

De in dit werk aangewende oven is de Grün SM-30 grafietoven (Grün Analytische Mess-Systeme, Duitsland), die van het 'boat-in-tube' type is en voorgesteld wordt in Figuur 3.7.



**Figuur 3.7.** Foto (a) en schematische voorstelling (b) [Verstraete, 2003] aangepast van [Verrept, 1993] van de gebruikte grafietoven (Grün SM-30) van het 'boat-in-tube'-type.

Deze oven werd oorspronkelijk ontwikkeld voor AAS, maar door middel van enkele modificaties, kon deze oven compatibel gemaakt worden voor de koppeling met ICPMS [Verrept, 1993]. Deze oven bestaat uit een pyrolytisch gecoate grafietbuis, geklemd tussen twee watergekoelde grafielektroden, waarin de pyrolytisch gecoate monsterhouders (bootjes) kunnen geplaatst worden op een reproduceerbare manier, met behulp van een verschuifbaar pincetsysteem. Na introductie van het monster wordt de oven afgesloten en wordt het monster onderworpen aan een temperatuurprogramma, dat gestuurd wordt door een in dit labo ontwikkeld computerprogramma [Verrept, 1993]. Daar de werking van de oven gecontroleerd wordt door het vermogen (en niet door de temperatuur), dienen de vermogens van de verschillende stappen ingesteld te worden. De overeenkomstige temperatuur van de oven wordt gemeten met behulp van een optische pyrometer (PY20, Grün Optik, Duitsland). Het aërosol, gevormd door opwarming van de oven, wordt door middel van een draaggas (Ar), dat door de grafietbuis stroomt en waarvan het debiet geregeld wordt door een mass flow controller (model



5876, Brooks Instruments B.V., Nederland), naar het plasma geleid. Een afscherm- of koelgas (3 L Ar min<sup>-1</sup>) zorgt voor bescherming van de grafietonderdelen tegen oxidatie en afkoeling ervan. Een derde gas, het tegengas (~1 L Ar min<sup>-1</sup>), wordt enkel gebruikt tijdens het openen van de oven, om te verhinderen dat zuurstof in het plasma terecht zou komen, waardoor dit zou kunnen uitdoven. De oven is aan het ICP gekoppeld door middel van twee siliconen rubberen slangen, waartussen een driewegkraan geplaatst is om de met matrix beladen draaggasstroom, tijdens droog-, verassings- en gloeistappen, af te leiden naar een afzuigstelsel, en zo belading en contaminatie van de ICP-massaspectrometer zoveel mogelijk te vermijden.

### **3.3.4.3.3. Voor- en nadelen**

Elektrothermische vervluchtiging vertoont een aantal voordelen t.o.v. pneumatische verstuiwing als monsterintroductiesysteem.

- 1) ETV kan aangewend worden voor de analyse van zowel vloeibare monsters, slurries als vaste monsters. Bij de directe analyse van vaste monsters, komt er nagenoeg geen monstervoorbereiding aan te pas. Hierdoor worden tijdrovende en arbeidsintensieve destructies overbodig, waardoor het risico op contaminatie, verliezen en/of speciestransformatie geminimaliseerd wordt, wat in het geval van een element zoals kwik, zeer belangrijk is.
- 2) De monsterhoeveelheden die aangewend worden, zijn veel kleiner (~ 1 mg voor vaste monsters, 5-20 µl voor vloeistoffen), wat belangrijk is indien weinig monster beschikbaar is.
- 3) Bij ETV wordt een transportefficiëntie bereikt van 20 tot 80%, wat aanzienlijk hoger is dan de luttel 2% bij pneumatische verstuiwing. Dit kan leiden tot verbeterde detectielimieten.
- 4) Aangezien het monster als droog aërosol geïntroduceerd wordt in het plasma, zullen geen spectrale interferenties optreden als gevolg van moleculaire ionen afkomstig van het solvent.
- 5) Door het aanwenden van een geschikt temperatuurprogramma en/of het aanwenden van een chemische modifier, kan het analyet vervluchtigd worden afzonderlijk van de matrix, waardoor niet-spectrale interferenties vermeden kunnen worden. Zoals later te zien zal zijn in dit werk, kan er spijtig genoeg geen gebruik gemaakt worden van dit voordeel in het geval van kwik in een biologische matrix (zie § 6.3.6.2.).

ETV vertoont echter ook een aantal nadelen t.o.v. pneumatische verstuiwing.

- 1) Er worden beduidend minder goede precisies verkregen bij ETV (5% voor vloeistoffen, 5-20% voor vaste monsters) t.o.v. pneumatische verstuiwing (1-2% voor vloeistoffen). Deze zijn gedeeltelijk het gevolg van variaties in de vervluchtigings- en transportefficiëntie en in de plasmakarakteristieken. Voor vaste monsters zijn deze vooral te wijten aan de kleine monsterhoeveelheden, als gevolg van de inhomogeniteit van het monster [Belarra, 1998].

- 2) Kalibratie is niet altijd eenvoudig. Naast standaardadditie en het gebruik van een interne standaard, is dikwijls een matrix-matched kalibratie noodzakelijk, daar het analiet in verschillende matrixen andere vervluchtigingskarakteristieken kan vertonen. Ook in dit werk werd ondervonden hoe moeilijk het kan zijn om een accurate kalibratiemethode te vinden (zie § 6.3.6.).
- 3) Bij ETV worden transiënte signalen verkregen, waardoor de optimalisatie van de instrumentele parameters bemoeilijkt wordt. Dit kan ook een deel van het multi-element karakter van quadrupool ICPMS tenietdoen. Onderzoek heeft uitgewezen dat de beperkende factor echter niet de quadrupoolfilter is, maar het vervluchtigingsgedrag van de verschillende analietelementen en de matrix [Resano, 2001; Verstraete, 2003].
- 4) Afzettingen van analiet aan de koudere delen van de oven en in de transportbuis kunnen leiden tot analietverliezen en/of geheugeneffecten.

### **3.3.5. Interferenties**

[Vanhaecke, 1997; Horlick, 1998; Beauchemin, 2000a]

#### **3.3.5.1. Spectrale interferenties**

Het samenvallen van signalen van analietionen wordt isobare spectrale overlap genoemd. Op In na, vertoont elk element tenminste één nuclide waarvoor geen mogelijkheid bestaat tot overlap met een isobaar nuclide van een ander element. Naast enkelvoudig geladen ionen kunnen ook moleculaire ionen of dubbel geladen ionen voorkomen. Daar de resolutie van een quadrupoolfilter laag is (spectrale breedte ca. 1 u), zal het signaal van een enkelvoudig geladen ion samenvallen met deze van moleculaire of dubbel geladen ionen die eenzelfde nominale massa hebben, zodat een spectrale interferentie ontstaat. Dit kunnen ionen zijn afkomstig van het plasmagas, van het solvent en van de monstermatrix. Ook met het optreden van oxide- en hydroxide-ionen, vooral van matrixelementen en van dubbel geladen ionen van elementen met een lage tweede ionisatiepotentiaal moet rekening gehouden worden. Deze spectrale interferenties leiden tot een verandering in het intercept van de kalibratiecurve (additieve interferentie).

#### **3.3.5.2. Niet-spectrale interferenties**

Met niet-spectrale interferenties, ook wel matrixeffecten genoemd, worden veranderingen in signaalintensiteiten bedoeld, die veroorzaakt zijn door de aanwezige matrix en die onafhankelijk zijn van de aanwezigheid van spectrale interferenties. De aanwezigheid van

een hoge concentratie aan één of meerdere matrixcomponenten kan het analietsignaal onderdrukken of verhogen op een complexe manier, afhankelijk van de concentratie van de betrokken component. In het algemeen zal de aanwezigheid van zo'n betrokken component in hoge concentratie leiden tot een signaalonderdrukking (zie § 6.3.4.), niettemin werden onder bepaalde experimentele condities verhogingen vastgesteld. Zo kan de aanwezigheid van een grote hoeveelheid aan C-bevattende componenten voor elementen met een hoge ionisatiepotentiaal zoals As, Se, Hg, maar lager dan deze van C, tot een signaalverhoging leiden. Zo werd door Abou-Shakra et al. bij de bepaling van spoorelementen in bloedserum een selectieve verhoging van het seleensignaal vastgesteld [Abou-Shakra, 1997]. Een voorgesteld mechanisme hiervoor is een ladingsoverdracht tussen C<sup>+</sup>-ionen en de Se-atomen in het plasma, wat leidt tot de vorming van geëxciteerde Se<sup>+</sup>-ionen. Deze theorie wordt ondersteund door data betreffende de ionisatie- en excitatie-energie van de verschillende betrokken species. Volgens Niu en Houk [Niu, 1996] zijn ladingsoverdrachtreacties het meest efficiënt wanneer de energie van het geëxciteerde product-ion dicht bij de energie ligt van het initieel reactant-ion.

Het matrixeffect zal over het algemeen groter zijn naarmate zwaardere matrixelementen (elementen met hogere atoommassa) betrokken zijn, en zal op de lichtere analietelementen (elementen met lagere atoommassa) een grotere invloed hebben. Deze matrixeffecten worden ook wel multiplicatieve effecten genoemd, omdat ze de helling van de kalibratiecurve beïnvloeden.

### **3.3.6. Kalibratie**

Er zijn verschillende kalibratiemethoden voorhanden, zoals externe kalibratie met vloeistoffen of vaste standaarden (in het geval van ETV), standaardadditie (gecombineerd met interne standaardisatie), isotopendilutie. Zoals later zal blijken, kan de kalibratie bij ETV moeilijkheden met zich meebrengen. Daarom wordt de kalibratie voor ETV voor de toepassing van dit werk uitvoerig besproken in § 6.3.6.

### **3.3.7. Dataverwerking**

Bij het gebruik van pneumatische verstuiving als monsterinleidingsysteem wordt het monster continu verstoven in het ICP, en worden bijgevolg stabiele en continue signalen verkregen. Om de gegevens te verwerken wordt daarom gebruik gemaakt van de 'peak hop scanning mode', waarbij de massaspectrometer een korte tijd op een te meten massa meet, vooraleer naar een andere massa over te gaan. Om de betrouwbaarheid van de meting te

verhogen, worden steeds verscheidene sweeps uitgevoerd, zodat elke massapieak verscheidene malen gemeten wordt. Voor elke meting (replicate) is bij continue signalen slechts één reading nodig voor het verkrijgen van een betrouwbaar resultaat.

Bij het gebruik van ETV daarentegen wordt per meting slechts een zeer beperkte hoeveelheid monster in het ICP gebracht, waardoor transiënte signalen verkregen worden. Bij het meten van een transiënt signaal is het nodig om in een korte tijdspanne voldoende uitlezingen te verzamelen om het signaalprofiel accuraat te kunnen definiëren en daarom wordt de 'peak hop transient scanning mode' gebruikt, m.a.w. in een zeer korte tijdspanne moeten zoveel mogelijk readings gebeuren. Bijgevolg wordt in dit geval het aantal sweeps per reading beperkt tot 1. De dwell time dient kort te zijn en werd ingesteld op 30 ms. Deze waarde is gebaseerd op het werk van Denoyer [Denoyer, 1994], die stelt dat het bij transiënte signalen van belang is om enerzijds voldoende snel te hoppen tussen de nucliden (dit komt overeen met een korte dwell time) om aldus een representatieve voorstelling van de signaalprofielen te bekomen. Indien anderzijds de dwell time te kort gekozen wordt, daalt de verhouding van de echte meettijd tot de tijd nodig voor het aanpassen van de spanningen op de quadrupoolstaven (duty cycle), en wordt de totale meettijd minder efficiënt gebruikt. Tabel 3.1. geeft een korte definitie van de in de Elan 5000 software veelgebruikte termen.

**Tabel 3.1.** Definities voor enkele veelgebruikte termen in de Elan 5000 software.

<b>Term</b>	<b>Definitie</b>
Dwell time	Verblijftijd per meetpunt.
Sweep	Het scannen van de quadrupoolmassaspectrometer over een gegeven massagebied of het eenmalig hoppen over vooraf ingestelde nucliden.
Reading	De signaalintensiteit die resulteert uit de mathematische combinatie van verschillende sweeps doorheen het massagebied.
Replicate	De totale signaalintensiteit die resulteert uit de combinatie van verschillende sweeps (PV) of van verschillende readings (ETV).
Points/spectral peak	Het aantal meetpunten per piek (spectrum).

---

## Referenties

**[Abou-Shakra, 1997]**

F.R. Abou-Shakra, M.P. Rayman, N.I. Ward, V. Hotton, G. Bastian, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 429

**[Alkemade, 1955a]**

C. Alkemade, J. Milatz, *Appl. Sci. Res. Sect. B*, 1955, **4**, 289

**[Alkemade, 1955b]**

C. Alkemade, J. Milatz, *J. Opt. Soc. Am.*, 1955, **45**, 583

**[Beauchemin, 2000a]**

D. Beauchemin, *Current Status of ICP-MS, In: Discrete Sample Introduction Techniques for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, D. Barceló (Ed.), Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2000

**[Beauchemin, 2000b]**

D. Beauchemin, *Flow Injection Techniques, In: Discrete Sample Introduction Techniques for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, D. Barceló (Ed.), Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2000

**[Belarra, 1998]**

M.A. Belarra, M. Resano, J.R. Castillo, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 489

**[Clevenger, 1997]**

W. Clevenger, B. Smith, J. Winefordner, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1997, **27**, 1

**[de Galan, 1969]**

L. de Galan, G. Samaey, *Spectrochim. Acta Part B*, 1969, **24/12**, 679

**[Denoyer, 1994]**

E. Denoyer, *At. Spectrosc.*, 1994, **15**, 7

**[Douglas, 1998]**

D. Douglas, S. Tanner, *Fundamental Considerations in ICPMS, In: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, A. Montaser (Ed.), 1998

**[Dumarey, 1984a]**

R. Dumarey, Doctoraatsthesis: *De bepaling van kwik in luchtmonster met behulp van koude damp-atoomabsorptiespectrometrie*, Universiteit Gent, 1984

**[Dumarey, 1984b]**

R. Dumarey, R. Dams, *Mikrochim. Acta*, 1984, **3**, 191

**[Ebdon, 1990]**

L. Ebdon, M. Foulkes, S. Hill, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, **5**, 67

**[Ebdon, 1998]**

L. Ebdon, E.H. Evans, A. Fisher, S.J. Hill, *An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry*, E.H. Evans (Ed.), John Wiley & Sons Ltd., England, 1998

**[Gilmudinov, 1992]**

A. Gilmudinov, T. Abdullina, S. Gorbachev, *Spectrochim. Acta Part B*, 1992, **47**, 1075

**[Gray, 1983]**

A. Gray, A. Date, *Analyst*, 1983, **108**, 1033

**[Grégoire, 2000]**

D. Grégoire, *Electrothermal vaporization sample introduction for inductively coupled plasma-mass spectrometry, In: Discrete Sample Introduction Techniques for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, D. Barceló (Ed.), Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2000

**[Grotrian, 1928]**

W. Grotrian, *Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen*, Verlag Von Julius Springer, Berlin, 1928

**[Günther, 2000]**

D. Günther, J.-M. Mermet, *Laser ablation for inductively coupled plasma-mass spectrometry*, In: *Discrete Sample Introduction Techniques for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, D. Barceló (Ed.), Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2000

**[Hasegawa, 1992]**

T. Hasegawa, M. Umemoto, H. Haraguchi, C. Hsieh, A. Montaser, *Fundamental Properties of Inductively Coupled Plasmas*, In: *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 2<sup>nd</sup> ed., A. Montaser, D.W. Golightly (Eds.), VCH Publishers Inc., New York, 1992

**[Hatch, 1968]**

W. Hatch, W. Ott, *Anal. Chem.*, 1968, **40**, 2085

**[Horlick, 1998]**

G. Horlick, A. Montaser, *Analytical Characteristics of ICPMS*, In: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, A. Montaser (Ed.), 1998

**[Houk, 1980]**

R.S. Houk, V.A. Fassel, G.D. Flesch, H.J. Svec, A.L. Gray, C.E. Taylor, *Anal. Chem.*, 1980, **52**, 2283

**[Kahn, 1971]**

H. Kahn, *At. Absorpt. Newsletter*, 1971, **10**, 58

**[Kaiser, 1975]**

G. Kaiser, D. Götz, P. Schoch, G. Tölg, *Talanta*, 1975, **22**, 889

**[Karanassios, 2000]**

V. Karanassios, T. Wood, *Direct Sample Insertion*, In: *Discrete Sample Introduction Techniques for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, D. Barceló (Ed.), Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2000

**[King, 1908]**

A. King, *Astrophys. J.*, 1908, **28**, 300

**[Kirchhoff, 1860a]**

G. Kirchhoff, *Ann. Physik (Poggendorf's Annalen)*, 1860, **109**, 275

**[Kirchhoff, 1860b]**

G. Kirchhoff, *Phil. Mag.*, 1860, **20**, 1

**[Kirchhoff, 1860c]**

G. Kirchhoff, R. Bunsen, *Phil. Mag.*, 1860, **20**, 89

**[Kirchhoff, 1861]**

G. Kirchhoff, R. Bunsen, *Phil. Mag.*, 1861, **22**, 329

**[Kurfürst, 1998]**

U. Kurfürst, *Solid Sample Analysis: Direct and Slurry Sampling using GF-AAS and ETV-ICP*, U. Kurfürst (Ed.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1998

**[LDC Analytical, 1992]**

LDC Analytical Inc., *Mercury Monitor™ 3200 Elemental mercury Detector Operator's Manual*, Florida, 1992

**[Lockyer, 1878]**

J. Lockyer, *Studis in Spectrum Analysis*, Appleton, London, 1878

**[Longerich, 1999]**

H. Longerich, S. Jackson, D. Günther, *Spectrochim. Acta Part B*, 1999, **54**, 381

**[L'vov, 1959]**

B. L'vov, *Inzhener.-Fiz. Zhur., Akad. Nauk Belorus. SSR (J. Eng. Phys. [USSR])*, 1959, **2/2**, 44

**[L'vov, 1961]**

B. L'vov, *Spectrochim. Acta*, 1961, **17**, 761

**[L'vov, 1984]**

B. L'vov, *Spectrochim. Acta Part B*, 1984, **39**, 159

**[Manning, 1970]**

D. Manning, *At. Absorpt. Newsletter*, 1970, **9**, 109

**[Massmann, 1966]**

H. Massmann, in: *2. Int. Symp. Reinststoffe in Wissenschaft und Technik*, G. Ehrlich (Ed.), Akademie Verlag, Berlin, 1966

**[Menzies, 1960]**

A. Menzies, *Anal. Chem.*, 1960, **32/8**, 898

**[Montaser, 1998]**

A. Montaser, M. Minnich, J. McLean, H. Liu, J. Caruso, C. McLeod, *Sample Introduction in ICPMS, In: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, A. Montaser (Ed.), 1998

**[Müller, 1930]**

K. Muller, P. Pringsheim, *Naturwissenschaften*, 1930, **18**, 364

**[Niu, 1996]**

H. Niu, R.S. Houk, *Spectrochim. Acta Part B*, 1996, **51**, 779

**[Nixon, 1974]**

D. Nixon, V. Fassel, R. Kniseley, *Anal. Chem.*, 1974, **46**, 210

**[Poluektov, 1963]**

N. Poluektov, R. Vitkun, *Zh. Anal. Khim.*, 1963, **18**, 33

**[Poluektov, 1964]**

N. Poluektov, R. Vitkun, Y. Zelyukova, *Zh. Anal. Khim.*, 1964, **19**, 937

**[P.S. Analytical Ltd., 1989]**

P.S. Analytical Ltd., *Merlin Fluorescence Detector Manual*, Kemsig, Sevenoaks, U.K., 1989

**[Resano, 2001]**

M. Resano, M. Verstraete, F. Vanhaecke, L. Moens, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 1018

**[Slavin, 1965]**

W. Slavin, D. Manning, *Appl. Spectrosc.*, 1965, **19/3**, 65

**[Slavin, 1981]**

W. Slavin, D. Manning, G. Carrick *At. Spectrosc.*, 1981, **2/5**, 137

**[Stuart, 1978]**

D. Stuart, *Anal. Chim. Acta*, 1978, **101**, 429

**[Temmerman, 1982]**

E. Temmerman, Licentiaatsthesis: *Kwikk bepaling in water met behulp van vlamloze atoomabsorptiespectrometrie*, Universiteit Gent, 1982

**[Temmerman, 1988]**

E. Temmerman, Doctoraatsthesis: *Bepaling van anorganisch kwik met behulp van koude damp-atoomabsorptiespectrometrie*, Universiteit Gent, 1988

**[Turner, 1998]**

P. Turner, D. Mills, E. Schröder, G. Lapitajs, G. Jung, L. Iacone, D. Haydar, A. Montaser, *Instrumentation for Low- and High-Resolution ICPMS*, In: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, A. Montaser (Ed.), 1998

**[Tyndall, 1898]**

J. Tyndall, *Six Lectures on Light*, D. Appleton, New York, 1898

**[Vandecasteele, 1988]**

C. Vandecasteele, G. Windels, B. Desmet, A. de Reuck, R. Dams, *Analyst*, 1988, **133**, 1691

**[Vandecasteele, 1993]**

C. Vandecasteele, C.B. Block, *Modern Methods for Trace Element Determination*, John Wiley & Sons Ltd., England, 1993

**[van Gelder, 1970]**

Z. van Gelder, *Spectrochim. Acta Part B*, 1970, **25**, 669

**[Vanhaecke, 1997]**

F. Vanhaecke, *Cursus: Anorganische massaspectrometrie*, Universiteit Gent, 1997

**[Vermeir, 1995]**

G. Vermeir, Doctoraatsthesis: *Bepaling van kwik in biologische monsters en milieumonsters met atoomspectrometrische analysemethoden*, Universiteit Gent, 1995

**[Verrept, 1993]**

P. Verrept, R. Dams, U. Kürfurst, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1993, **346**, 1035

**[Verstraete, 2003]**

M. Verstraete, Doctoraatsthesis: *Optimalisatie van elektrothermische vervluchtiging inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie (ETV-ICPMS) voor de directe bepaling van spoorelementen in polymeren*, Universiteit Gent, 2003

**[Wagenaar, 1974]**

H. Wagenaar, I. Novotny, L. de Galan, *Spectrochim. Acta Part B*, 1974, **29**, 301

**[Walsh, 1955]**

A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, 1955, **7**, 108

**[Weast, 1971]**

R. Weast (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 52<sup>nd</sup> ed, CRC Press, Cleveland, 1971

**[Welz, 1999]**

B. Welz, M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry Third Completely Revised Edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1999

**[Winefordner, 1964]**

J. Winefordner, T. Vickers, *Anal. Chem.*, 1964, **36**, 1947

**[Woodson, 1939]**

T. Woodson, *Rev. Sci. Instrum.*, 1939, **10**, 308



---

#### **4. Preliminair onderzoek: Kwikmeetnet en automatische monitoren**

---



## 4.1. Inleiding

Zoals reeds vermeld in § 2.4.2.1. komt kwik in de atmosfeer voornamelijk voor onder drie vormen: elementair gasvormig kwik, reactief gasvormig Hg en deeltjesvormig Hg. Van deze drie species werd enkel Hg<sup>0</sup> daadwerkelijk met spectroscopische methoden geïdentificeerd, terwijl de andere twee operationeel gedefinieerde species zijn, d.w.z. dat hun chemische en fysische structuur niet exact kunnen geïdentificeerd worden door experimentele methoden, maar deze vormen worden gekarakteriseerd door hun atmosferisch gedrag en door de waarschijnlijkheid om geïdentificeerd te worden door verschillende bemonsteringstechnieken. De bemonstering en bepaling van atmosferisch kwik wordt vaak gedaan als totaal gasvormig Hg (TGM). Dit is een operationeel gedefinieerde species, m.a.w. een fractie, bepaald als de species die passeert door een filter met 0,45 µm poriëngrootte of via een andere simpele filtratiemethode, zoals een kwartswolplug, wordt doorgelaten en die geïdentificeerd wordt op goud of een ander materiaal. TGM is voornamelijk samengesteld uit elementair gasvormig Hg met geringe fracties aan andere (relatief) vluchtige species zoals HgCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>HgCl of (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg. Deze fractie vertegenwoordigt het grootste deel van de totale Hg-concentratie in de lucht [Munthe, 2001].

Denuders, cilindervormige gecoate buizen (met actief oppervlakte) waardoor lucht aangezogen wordt, worden gebruikt in tal van luchtpollutie-studies om reactieve gassen te collecteren en daarna te analyseren, bv. voor ammoniak, salpeterzuur, zwaveloxides [Ferm, 1986]. Denuders werden ook gebruikt om reactieve gassen te verwijderen, om zo interferenties geassocieerd met aerosolcollectie te vermijden [Stevens, 1978]. Goudgecoate denuders werden ontwikkeld om Hg-damp te verwijderen uit lucht, maar werden oorspronkelijk niet aangewend voor luchtbemonstering [Munthe, 1991]. Lu en Schroeder gebruikten goudgecoate denuders om het gasvormig Hg te collecteren alvorens het deeltjesvormig Hg te collecteren en te analyseren [Lu, 1999]. Kaliumchloridegecoate cilindrische denuders gevolgd door zilveragecoate denuders, werden gebruikt om HgCl<sub>2</sub> (RGM) en elementaire Hg-emissies van verbrandingsovens te collecteren [Larjava, 1992]. Deze kaliumchloride denuders werden ook gebruikt om gasvormig tweewaardig Hg in omgevingslucht te collecteren [Xiao, 1997; Sommar, 1999; Feng, 2000].

Gasfase-metingen van MeHg in omgevingslucht werden het eerst beschreven door Bloom en Fitzgerald, die vast adsorberend materiaal gebruikten voor de collectie, waarna de detectie door CVAFS gebeurde [Bloom, 1988]. Andere gebruikte methodes om MeHg uit omgevingslucht te bemonsteren zijn impingers [Brosset, 1995] en mistkamers [Lee, 2002].

Het belang om verschillende relevante Hg-species in de atmosfeer en niet alleen totaal Hg te bepalen, zit hem in de noodzaak om de processen van emissie, transport, transformatie en depositie van atmosferisch Hg op te helderen en te verklaren. De internationale

onderzoeksgemeenschap voor Hg beveelt dan ook aan om in emissie-inventarissen, omgevingsluchtmetingen en atmosferische modellering tenminste een onderscheid te maken tussen  $\text{Hg}^0$ , RGM en deeltjesvormig Hg (TPM), daar deze species een verschillend atmosferisch gedrag vertonen [Schroeder, 1998] (zie 2.4.2.2.).

In dit werk wordt een manuele bemonsterings- en analysemethode geoptimaliseerd voor TGM en TPM, waarbij gedurende een periode bemonsterd wordt, waarna analyse in het labo gebeurt. Na optimalisatie werd deze manuele methode gebruikt voor het opzetten van een mini-kwikmeetnet. Anderzijds werden de analytische parameters van 2 commercieel verkrijgbare automatische monitoren voor TGM-bepaling onderzocht. Deze laten een semi-continue bemonstering en analyse toe. Deze monitoren werden vergeleken met de manuele methode en ingezet voor welbepaalde meetcampagnes.

In dit werk werden enkel het totaal gasvormig Hg (TGM) en het deeltjesvormig Hg (TPM) in rekening gebracht voor de manuele methode. Bij de aanvang van dit onderzoek was er nauwelijks sprake van RGM en de analysemethodes voor deze species zijn nog in volle ontwikkeling, daar de huidige resultaten met de verschillende methodes (mistkamer, denuder) wel eenzelfde trend vertonen, maar op dit moment nog onderhevig zijn aan significante verschillen (zie § 4.2.1.1.). De monitoren lieten enkel de bepaling van TGM toe. Inmiddels hebben er zich verdere ontwikkelingen op het vlak van automatische monitoren voor Hg-bepaling in omgevingslucht voorgedaan. Er zijn meer monitoren op de markt gekomen en sommige laten ondertussen meer dan alleen de bepaling van TGM toe.

## **4.2. Monsterneming kwikmeetnet**

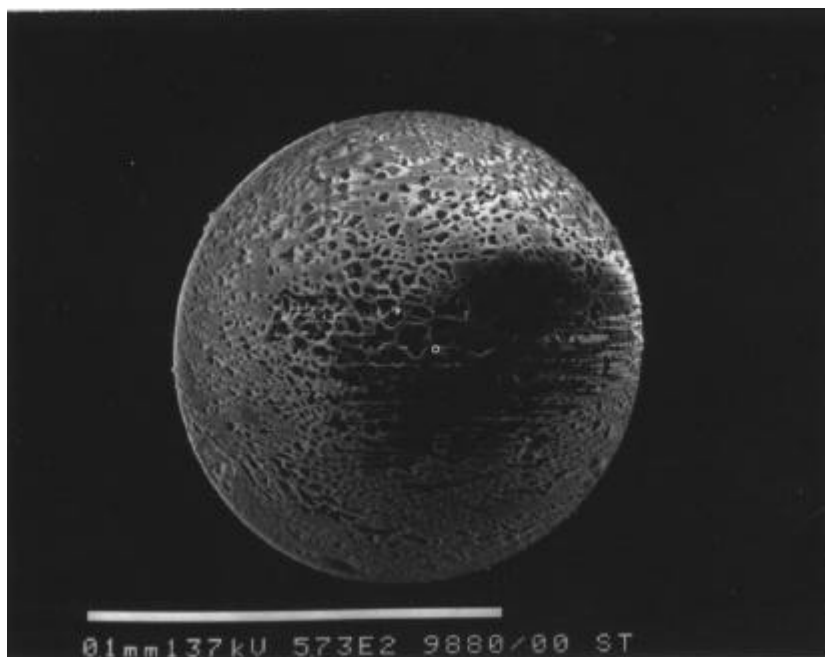
### **4.2.1. Beschrijving monsternemingsstations**

Aangezien kwik in de lucht aanwezig is in twee duidelijk te onderscheiden fasen nl. in een vluchtige en een vaste fase, ligt het voor de hand dat een dubbele en strikt gescheiden monsterneming nodig is.

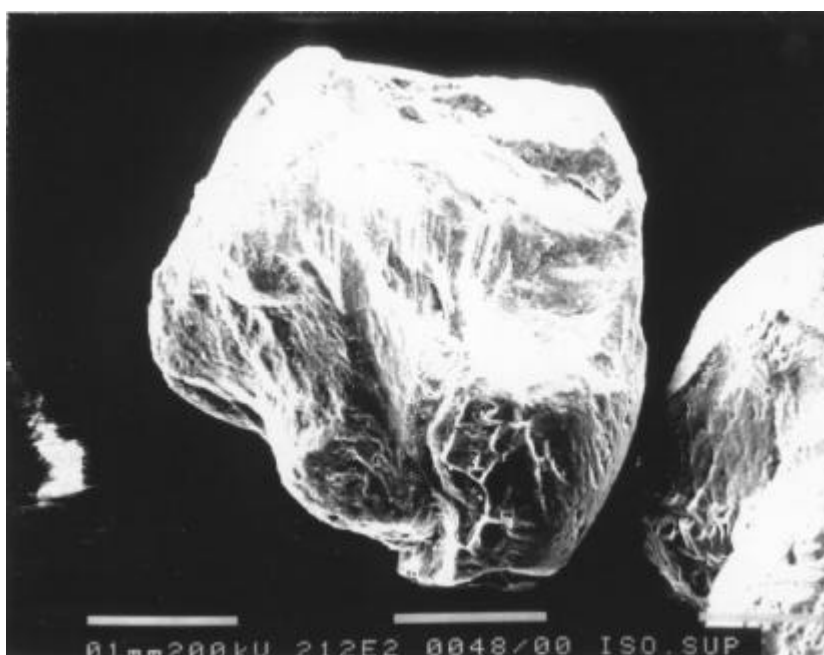
#### **4.2.1.1. Vluchtige fractie**

Voor de bemonstering van de vluchtige fractie wordt gekozen voor een preconcentratietechniek, gedurende perioden variërend van enkele minuten tot 24 uur. In het kwikmeetnet zal de standaardbemonsteringstijd 24 uur bedragen. Voornamelijk gebaseerd op het onderzoek van Dumarey [Dumarey, 1984], maar ook op de honderden publicaties die

daarna verschenen zijn, wordt gekozen voor goudgecoat kwartzand of goudgecoate silicagelabsorber voor het gasvormig kwik. Een dergelijke absorber is immers nagenoeg 100% efficiënt voor  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ,  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$  en  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ . De beide materialen zullen vergeleken worden op efficiëntie en capaciteit. Het goudgecoat zand werd op het laboratorium bereid, terwijl het goudgecoat silicagel (Amasil Gold Treated Silica (120  $\mu\text{m}$ ), Phase Separations Ltd., UK) (zie Figuur 4.1.) tijdens het onderzoek commercieel verkrijgbaar was. Door overname van de firma (door Waters), wordt dit product echter niet meer verkocht. Goudgecoat zand is nog wel commercieel verkrijgbaar (Brooks Ltd) (zie Figuur 4.2.).

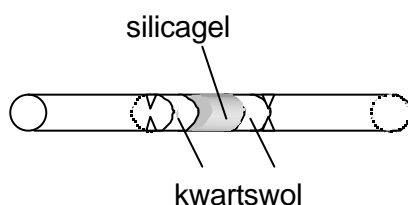


**Figuur 4.1.** SEM-opname van een goudgecoate silicagelkorrel [Marlière, 1999].



**Figuur 4.2.** SEM-opname van een (commercieel verkrijgbare) goudgecoate zandkorrel [Marlière, 1999].

Een kwartsbuis (lengte 140 mm, inw.  $\varnothing$  6 mm) wordt over een afstand van ongeveer 2 cm gevuld met ongeveer 0,9 g goudgecoat zand, tussen 2 kwartspluggen gevat. Van het goudgecoat silicagel hoefde slechts een hoeveelheid van 30 mg genomen te worden, door de kleinere korrelgrootte en de grotere homogeniteit. In Figuur 4.3. wordt een silicagelabsorber voorgesteld. Deze absorbers dienen eerst geactiveerd of geconditioneerd te worden om een reproduceerbare vrijstelling van het kwik te bekomen. Daartoe werd op de zandabsorber een vijftal maal ongeveer 10 ng kwik geïnjecteed en weer gedesorbeerd. De silicagelabsorber wordt hiertoe 5 minuten verwarmd bij 800 °C onder doorstroming van perslucht, gevolgd door 5 minuten onder doorstroming van argon. Na de activering wordt de buis verpakt in aluminiumfolie om contaminatie door spontane absorptie van kwik tegen te gaan. Het aanzuigdebiet kan gevarieerd worden van 0,5 tot 5 L min<sup>-1</sup>, afhankelijk van de capaciteit van de absorber en de bemonsteringsduur. Voor het meetnet wordt gewerkt met een debiet van 1 L min<sup>-1</sup> (1,44 m<sup>3</sup> per dag), analoog aan hetgeen aangewend werd in het zwavel-rook-meetnet. Na bemonstering wordt het geïncubeerde kwik vrijgesteld via tweetrapsdesorptie en geanalyseerd door CVAAS en CVAFS (zie 3.2.4.3.).



**Figuur 4.3.** Voorstelling van een silicagelabsorber.

Methoden voor de bemonstering en analyse van RGM, nl. ionenuitwisselingsmembranen, refluxmistkamers en denuders, zijn slechts recent beschikbaar geworden. De eerste twee technieken maken gebruik van chemische extractie, wat tijdrovend is, hoge analytische blanco's introduceert, schadelijk afval met zich meebrengt en het risico op contaminatie verhoogt. De denudertechniek kan ook gebruik maken van chemische extractie. Interessanter is echter om door thermische desorptie het RGM vrij te stellen, wat mogelijk is, daar de betreffende species ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ) decompositie ondergaan bij temperaturen rond 300 °C, terwijl het smeltpunt en kookpunt van KCl respectievelijk 771 °C en 1437 °C zijn. De denuders collecteren echter ook methykwikchloride met een efficiëntie van 94% [Xiao, 1997]. Deze species behoort echter niet tot de operationeel gedefinieerde species RGM. Bij vergelijking tussen mistkamer en annulaire denuder worden significant hogere RGM-concentraties door de mistkamertechniek verkregen [Landis, 2002]. Deze laatste techniek is vermoedelijk onderhevig aan interferenties. Rekening houdend met het feit dat deze analysemethoden slechts recent beschikbaar geworden zijn en het feit dat RGM een

operationeel gedefinieerde species is, wordt de overeenkomst tussen de methoden gebaseerd op KCl-denuders en de mistkamer methode als aannemelijk beschouwd. Geen van beide methoden kan echter beschouwd worden als een techniek voor routinematige monitoring voor RGM, maar beide zijn waardevol als middel voor onderzoeksgerichte metingen die een beter inzicht in het gedrag van atmosferisch Hg tot doel hebben [Munthe, 2001]. Ondanks de onzekerheid in het meten en identificeren van reactieve gas-species, die enkele percent uitmaken van de TGM in lucht, vertonen data bekomen met de mistkamertechniek een voorspelbaar en reproduceerbaar gedrag aangaande dag-nachtvariaties en gradiënten over oppervlakken en in rookpluimen [Lindberg, 1998].

#### **4.2.1.2. Deeltjesvormige fractie**

Vele onderzoeken, evenals de analyses uitgevoerd met automatische monitoren, hechtten in het verleden geen belang aan de bepaling van kwik voorkomend als aërosol. Nochtans is deze fractie niet helemaal onbelangrijk, daar ze soms de 10% kan overschrijden in gebieden met een hoog stofgehalte. Doordat het deeltjesvormig Hg over het algemeen slechts een klein percentage van de totale hoeveelheid atmosferisch Hg uitmaakt, werd het potentiële belang ervan in de atmosferische chemie, transport en depositie van dit element lang onderschat en genegeerd. Deeltjesvormig Hg speelt echter een belangrijke rol in de droge depositieflux van Hg. Vele onderzoekers beginnen ervan overtuigd te zijn dat deze vorm van Hg kritisch is in het volledig begrijpen van het gedrag en de cyclus van dit element in het milieu.

Naast tal van verschillende filtermethoden, reeds toegepast om deeltjesvormig kwik te bemonsteren, zoals teflon-, glasvezel-, kwartsvezel- en membraanfilters [Keeler, 1995; Lu, 1998; Berg, 2001], worden ook goud- en zilveragecoate denuders aangewend, om eerst gasvormig Hg te collecteren, alvorens het deeltjesvormig Hg te capteren [Kvietkus, 1995; Lu 1999]. Het kwik geïmponeerd met filtermethoden ondergaat vóór analyse een natte chemische destructie, gevolgd door reductie-aëratie en detectie met behulp van CVAAS of CVAFS. Dit brengt echter een groter risico op verliezen en/of contaminatie met zich mee, waardoor er in een uiterst zuivere omgeving (clean room) dient gewerkt te worden en waardoor de analysetijden langer worden. Kwartswolpluggen worden ook regelmatig gebruikt voor het collecteren van TPM, waarbij het Hg vrijgesteld wordt na pyrolyse. Nochtans werd ook adsorptie van gasvormig elementair Hg, dimethylkwik,  $\text{HgCl}_2$  en methylkwikchloride aan het kwartswol geconstateerd. Bij het gebruik van goudgecoate denuders komen kleine gouddeeltjes, waarop gasvormig Hg geabsorbeerd is, van de coating vrij, tijdens de bemonstering, waardoor deze meegeïmponeerd worden bij het deeltjesvormig Hg wat tot positieve artefacten leidt [Lu, 1999].

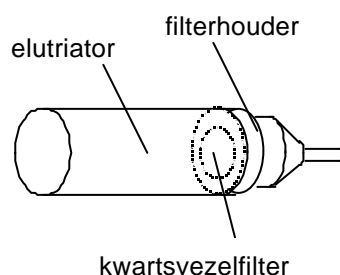
Er werd in dit werk geopteerd om een methode en filtermateriaal uit te kiezen, waarbij geen natchemische destructie diende aangewend, maar het Hg vrijgesteld kon worden door pyrolyse.

De keuze van het filtermateriaal wordt bepaald door een aantal voorwaarden:

- 1) De collectie-efficiëntie voor deeltjes ( $0,3 \mu\text{m}$ ) dient beter te zijn dan 98%.
- 2) Het filtermateriaal dient bestand te zijn tegen een temperatuur van  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , daar bij deze temperatuur het kwik door thermische desorptie wordt vrijgesteld.
- 3) De filter mag geen grote hoeveelheden organisch materiaal bevatten omdat dit de absorber vergiftigt (ook in aanwezigheid van een zuiveringstrap).
- 4) Het filtermateriaal dient een lage kwikblanco te vertonen of efficiënt te kunnen uitgloeid worden, vóór de monsterneming.

Zowel organische filters (cellulose, membraan, ...) als glasvezelfilters (slechts bestand tegen een temperatuur van  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zijn dus niet bruikbaar en daarom lijken kwartsvezelfilters het meest geschikt. Voordelen van dit type filter zijn de hoge efficiëntie, een goede thermische stabiliteit en de afwezigheid van organisch materiaal. Nadelen zijn de beperkte mechanische stabiliteit en de hoge kostprijs.

Kwik is voornamelijk geassocieerd met submicrondeeltjes en het meetnet dient uitsluitend deeltjes kleiner dan  $10 \mu\text{m}$  aërodynamische diameter te bemonsteren (zoals in het zwaar-metaal-meetnet). Daarom werd de filterhouder voorzien van een elutriator. Dit is een cilindervormige buis die vóór de filter geplaatst wordt om bij een bepaald monsternemingsdebiet een bepaalde lineaire aanzuigsnelheid te verkrijgen zodanig dat enkel aërosolen met de gewenste deeltjesgrootte bemonsterd worden. In analogie met het in Duitsland algemeen aanvaarde LIB-type [LIB, 1976] werd een geminiaturiseerde bemonsteringstrein ontworpen. Deze bestaat uit een propyleen filterhouder (Gelman Swinnex 13), die langs één zijde afgevlind is, zodanig dat de filter (13 mm diameter) een blootgesteld oppervlak heeft van  $80 \text{ mm}^2$  en een elutriator bestaande uit PVC (lengte 50 mm, inwendige diameter 17 mm) (zie Figuur 4.4.).



**Figuur 4.4.** Voorstelling van de bemonsteringstrein voor TPM.



Bij een aanzuigsnelheid van  $1 \text{ L min}^{-1}$  bedraagt de luchtsnelheid aan de ingang van de buis slechts  $7,3 \text{ cm s}^{-1}$ , zodat grotere aërosoldeeltjes niet bemonsterd worden. In een stedelijk gebied werd 60 tot 100% van het deeltjesvormig Hg teruggevonden in de fractie geassocieerd met fijne deeltjes ( $< 2,5 \mu\text{m}$ ). Iets grovere deeltjes ( $> 2,5 \mu\text{m}$ ) met een gemiddelde diameter van  $3,78 \mu\text{m}$  werden echter ook teruggevonden. Deze zijn ook belangrijk omdat ze een grotere bijdrage leveren tot de droge depositieflux [Keeler, 1995].

Het bemonsterde deeltjesvormig kwik wordt vrijgesteld door pyrolyse en gecollecteerd op een goudabsorber, na doorgang door een zuiveringstrap (zie § 3.2.4.1.), om organische interferenties te vermijden. Nadien wordt het gecollecteerde Hg op de goudabsorber, net zoals voor de analyse van het gasvormig Hg, vrijgesteld door tweetrapsdesorptie en geanalyseerd met CVAAS en CVAFS.

Analoog aan dit concept, is recent een automatische monitor verkrijgbaar, voor de bepaling van TGM, die uitgerust is met een monsternemingssysteem voor TPM, en hiervan ook op semi-continue wijze automatisch het gehalte bepaalt. Hierbij wordt het kwik gecollecteerd op een kwartsvezelfilterschijf van 6 mm diameter. Na pyrolyse bij  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  worden de vrijgestelde Hg-species geleid naar een converter/pyrolyser, bestaande uit korrels MgO die bij  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  worden gehouden. Deze zet alle Hg-componenten om in elementaire vorm, waarna ze gecollecteerd worden op een goudtrap [Lu, 1998].

In een vergelijkende studie tussen natchemische destructie en pyrolyse van filters voor TPM werden 30% lagere waarden verkregen voor de pyrolyse. Er werd echter na de pyrolyse geen zuiveringstrap geplaatst, waardoor niet alleen het Hg, maar ook eventueel interfererende species, die vluchtig zijn bij lage temperatuur, gesorbeerd of afgezet worden op de goudtrap, wat leidt tot onvolledige amalgamatie van het kwik [Lynam, 2002].

Ook interlaboratoriumtesten vertonen een grote spreiding in de resultaten verkregen voor TPM. In een aantal studies wordt positieve interferentie van RGM op het filtermateriaal als oorzaak hiervan aanzien. Landis et al. vonden significante hoeveelheden RGM op kwartsvezelfilters, wanneer deeltjesvormig Hg gecollecteerd werd zonder annulaire denuder ervóór, en dit wanneer het RGM-gehalte een concentratie van  $15 \text{ pg m}^{-3}$  overschreed [Landis, 2002]. De positieve interferentie was niet kwantitatief, zodat  $\alpha$  niet voor gecorrigeerd kon worden en was het hoogst wanneer hogere RGM-concentraties voorkwamen naar het einde van de bemonsteringsperiode toe, wat suggereert dat RGM uit de filter kan diffunderen wanneer lucht met lagere RGM-concentratie over de filter bemonsterd wordt. Gedurende één bemonsteringsperiode was de positieve interferentie zelfs groter dan de totale RGM-concentratie, wat de auteurs doet suggereren dat dit te wijten is aan een combinatie van RGM en  $\text{Hg}^0$ . Het gebruik van kwartsvezelfilters in dit werk is voor een groot deel gebaseerd op het werk van Dumarey [Dumarey, 1984], die nochtans geen positieve interferentie van  $\text{Hg}^0$  kon constateren en in de meeste publicaties wordt voor de bemonstering van TGM gebruik gemaakt

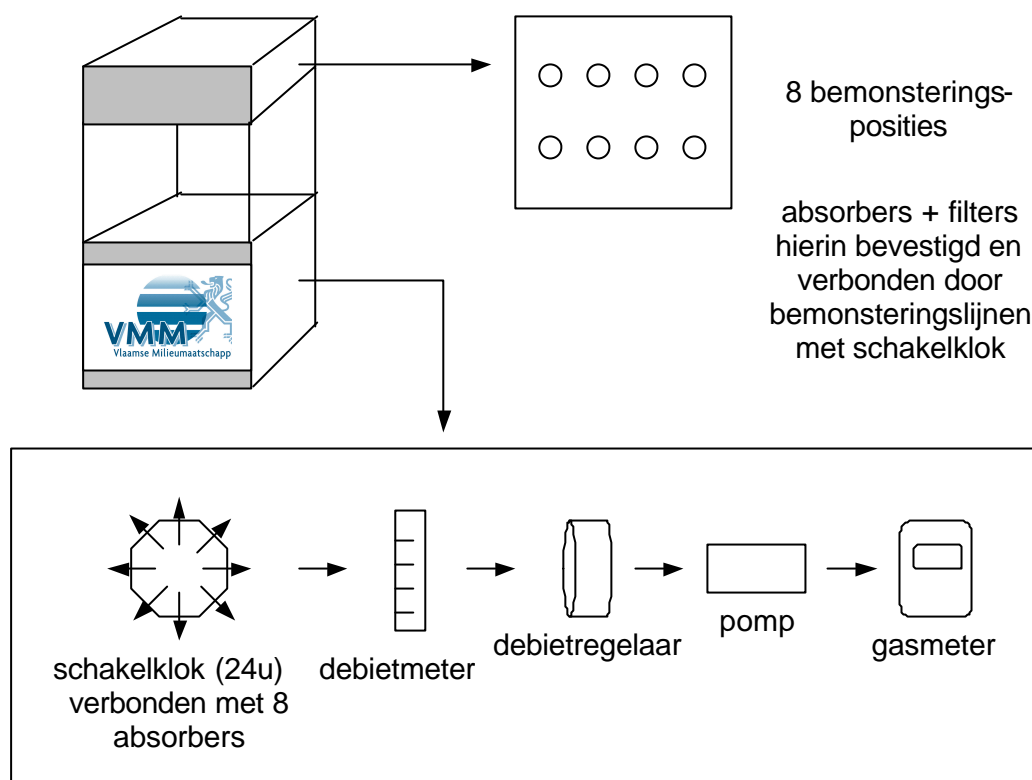
van een filter vóór de collectie op een goudmedium. Deze metingen werden ook uitgevoerd in de omgeving van een antropogene bron aan RGM. Er werd dus niet nagegaan of er al dan niet significante interferentie optreedt in een andere omgeving. Lynam en Keeler vonden positieve interferentie van  $\text{Hg}^{2+}$  bij bemonstering van deeltjesvormig Hg op een filter zonder gebruik van KCl-denuder ervóór. Deze was enkel significant voor monsters genomen overdag, echter niet 's nachts (overdag ook meer  $\text{Hg}^{2+}$  door fotochemische processen dan 's nachts; zie § 24.2.3.) [Lynam, 2002]. De aangewende filters hadden een diameter van 47 mm (in dit werk slechts 13 mm) en het bemonsteringsdebiet was  $10 \text{ L min}^{-1}$  gedurende een periode 10 tot 24 uur (in dit werk  $1 \text{ L min}^{-1}$  gedurende 24 uur). Dit leidt tot totale volumes die ongeveer 6 tot 10 keer groter zijn dan de volumes bemonsterd in dit werk, wat aanleiding kan geven tot een grotere positieve interferentie daar de hoeveelheid bemonsterd stof groter is en dus eventueel meer kan interageren met  $\text{Hg}^{2+}$ .

Onderzoek echter naar interferenties bij RGM-bemonstering door deeltjesvormig Hg in mistkamers, waarbij sequentieel metingen uitgevoerd werden met en zonder filter vóór de mistkamer, vertoonden geen statistisch verschil in  $\text{Hg}^{2+}$ -concentratie [Stratton, 1995]. Hieruit kan dus, naast het feit dat TPM geen aanleiding geeft tot positieve interferentie bij RGM-bemonstering, ook afgeleid worden dat ook het omgekeerde waar is en dat er dus geen significante hoeveelheden  $\text{Hg}^{2+}$  op de filter geïncollateerd worden.

### 4.2.1.3. Monsternemingskop

Voor de manuele bemonstering werd de absorber door middel van een tygon slang aan de filterhouder gekoppeld. De aansluiting werd zo kort mogelijk gehouden om verliezen door wandadsorptie te minimaliseren. Tijdens de monsterneming werden filterhouder en absorber verticaal geplaatst, met de opening naar beneden om gravitationele depositie van grote deeltjes tegen te gaan. De integratie van de monsternemingskoppen in de zwaar-metaal-shelter en de koppeling aan pomp, gasmeter, debietmeter, koeleenheid en schakelkloksysteem, stelden geen enkel probleem dankzij de medewerking van de VMM. In Figuur 4.5. is een voorstelling van het bemonsteringssysteem.

Per monsternemingsstation waren minstens 16 monsternemingskoppen vereist, zodat er wekelijks 7 of 8 konden gemonteerd worden, terwijl de overige 7 of 8 op het laboratorium konden geanalyseerd worden (goudabsorbers en filters).



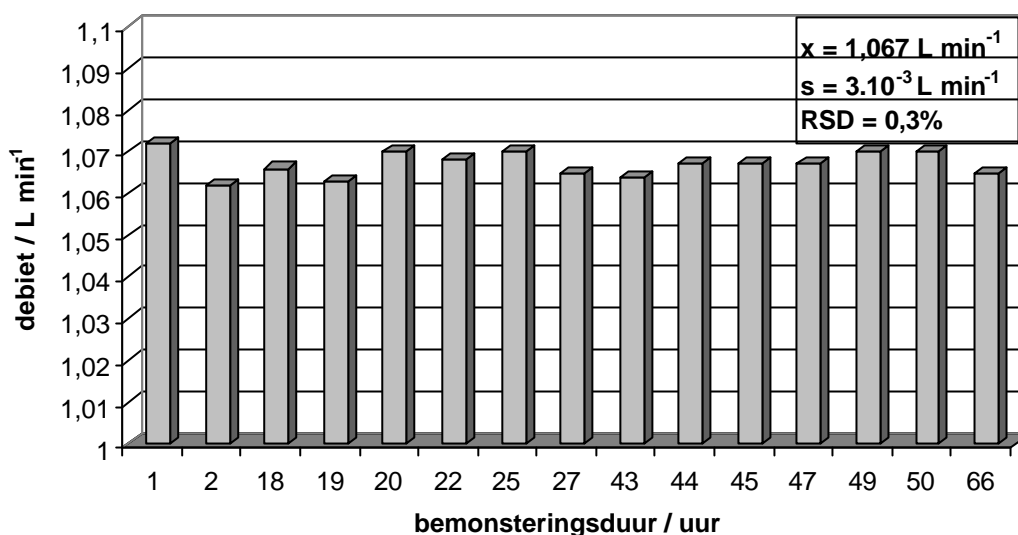
**Figuur 4.5.** Voorstelling van de bemonsteringsshelter voor TGM en TPM in omgevingslucht.

## 4.2.2. Optimalisatie

### 4.2.2.1. Stabiliteit monsternemingsdebiet

Om de stabiliteit van het bemonsteringsdebiet na te gaan, werd gedurende een aantal dagen in het labo onafgebroken op dezelfde absorber en filter bemonsterd. Op welbepaalde tijdstippen, dus na een welbepaalde bemonsteringsduur, werd het volume afgelezen en de debieten over die bemonsteringsduur berekend.

In Figuur 4.6. zijn de bemonsteringsdebieten weergegeven. Deze zijn telkens een uitmiddeling over de verschillende tijdspannes. Uit de resultaten blijkt dat de variatie van het debiet minder dan 0,5% bedraagt en louter te wijten is aan statistische schommelingen. Er kon geen debietsverlaging worden vastgesteld te wijten aan eventuele verstopping van filter of absorber. Aangezien in het meetnet slechts gedurende 24 uur over eenzelfde filter en absorber bemonsterd zal worden, stelt dit zeker geen problemen.



**Figuur 4.6.** Stabiliteit van het monsternemingsdebit afgelezen op verschillende tijdstippen.

#### 4.2.2.2. Studie van absorbers voor vluchtige fractie

Voor dit onderzoek stonden twee alternatieven ter beschikking, nl. in het labo bereid goudgecoat kwartzand en commercieel verkrijgbaar (althans gedurende dit onderzoek) goudgecoat silicagel.

##### 4.2.2.2.1. Collectierendement

Om na te gaan in hoeverre de collectie van gasvormig kwik kwantitatief is, werd met beide types absorbers simultaan gedurende bijna 24 uur in het laboratorium bemonsterd aan een nominaal debiet van ongeveer 1 L min<sup>-1</sup>. Van beide types absorbers werd een tweede absorber in serie geplaatst om het niet geabsorbeerde kwik te collecteren. Omwille van het grotere drukverval over de grotere hoeveelheid kwartzand (tweemaal 0,9 g) werd met de aangewende pomp het nominale debiet van 1 L min<sup>-1</sup> niet gehaald, maar wel 0,71 L min<sup>-1</sup>. De metingen werden uitgevoerd met AFS. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 4.1.

**Tabel 4.1.** Collectierendement van kwartzand- en silicagelabsorber gemeten met AFS.

	Kwartzandabsorber	Silicagelabsorber
Bemonsterde lucht / m <sup>3</sup>	0,9543	1,3992
Absorber 1 / ng	7,2	10,2
Absorber 2 / ng	0,18	0,058
Concentratie / ng m <sup>-3</sup>	7,73	7,33

Uit dit experiment blijkt dat de eerste silicagelabsorber meer dan 99% collecteert, terwijl de kwartzandabsorber ongeveer 97,5% van het gasvormig kwik collecteert.

#### 4.2.2.2. **Kwantitatief karakter van de desorptie**

Om na te gaan in hoeverre de desorptie kwantitatief is, werd éénmalig een hoeveelheid van ongeveer 800 pg kwik geïnjecteerd op de twee types absorbers en vervolgens herhaalde malen gedesorbeerd en de AAS- en AFS-signalen omgezet in pg kwik. Vervolgens werd een analogo experiment herhaald met injectie van een grotere hoeveelheid kwik (ongeveer 10,8 ng). De resultaten zijn weergegeven in Tabellen 4.2 en 4.3.

**Tabel 4.2.** Efficiëntie van de desorptie voor kwartzand- en silicagelabsorber gemeten met AAS en AFS (kwikgehalten in pg).

Desorptie	Kwartzandabsorber (791 pg)		Silicagelabsorber (817 pg)	
	AAS / pg	AFS / pg	AAS / pg	AFS / pg
1	760 (96%)	719 (91%)	755 (93%)	748 (92%)
2	28	38	33	29
3	48	28	13	20
4	16	32	-	-
5	29	29	-	-
6	30	24	-	-
7	16	27	-	-
<b>Totaal</b>	927 (117%)	897 (113%)	801 (98,0%)	797 (97,5%)

**Tabel 4.3.** Efficiëntie van de desorptie voor kwartzand- en silicagelabsorber gemeten met AFS (kwikgehalten in ng).

Desorptie	Kwartzandabsorber (10,95 ng)	Silicagelabsorber (10,68 ng)
	AFS / ng	AFS / ng
1	9,84 (90%)	10,61 (99%)
2	0,11	0,02
3	0,06	-
4	0,04	-
5	0,02	-
6	0,16	-
7	0,06	-
8	0,02	-
<b>Totaal</b>	10,31 (94%)	10,63 (99,5%)

Uit deze experimenten blijkt opnieuw dat het goudgecoat silicagel betere karakteristieken vertoont. Reeds na een eerste desorptie wordt meer dan 90% van een kleine

hoeveelheid kwik en ongeveer 99% van een grotere hoeveelheid kwik gedesorbeerd. De derde respectievelijk tweede desorptie leiden niet meer tot significante hoeveelheden vrijgesteld kwik. Uit het kwartzand daarentegen worden bij herhaalde desorpties steeds significante hoeveelheden (sterker gebonden) kwik vrijgesteld. Vermits in het meetnet ng hoeveelheden kwik zullen bemonsterd worden over een periode van 24 uur kan besloten worden dat één desorptie van de silicagelabsorber tot goede resultaten leidt (minder dan 5% verlies).

#### 4.2.2.3. Herhaalbaarheid van het absorptie-desorptieproces

Om de herhaalbaarheid van het absorptie-desorptieproces te controleren werd op de twee types absorbers een aantal maal een ongeveer gelijke hoeveelheid kwik (ongeveer 800 pg) geïnjecteed en vervolgens thermisch gedesorbeerd en het signaal simultaan gemeten met AAS en AFS in serie. Voor de desorptie werd voorlopig bij een gasdebiet van 0,46 L min<sup>-1</sup> en een vermogen van 110 W, verwarmd gedurende 60 s (max. temperatuur 800 °C). De resultaten zijn weergegeven in Tabel 4.4. Uit de resultaten blijkt overduidelijk dat het goudgecoat silicagel een veel betere herhaalbaarheid toelaat. Een precisie van beter dan 4% kan als uitstekend beschouwd worden.

**Tabel 4.4.** Herhaalbaarheid van absorptie-desorptieproces op kwartzand- en silicagelabsorber gemeten met AAS en AFS (kwikgehalten in pg).

	Kwartzandabsorber		Silicagelabsorber	
	AAS	AFS	AAS	AFS
<b>Gemiddelde / pg</b>	729	692	771	756
<b>s / pg</b>	165	131	29	25
<b>RSD / %</b>	23	19	3,8	3,3
	(n = 7)	(n = 7)	(n = 6)	(n = 6)

Uit deze vergelijkende studies blijkt duidelijk de superioriteit van het goudgecoat silicagel boven het goudgecoat kwartzand. Dit kan gestaafd worden met volgende argumenten:

- 1) Er dient slechts 35 mg van het silicagel aangewend te worden t.o.v. 900 mg kwartzand.
- 2) De korrelgrootte van het silicagel is kleiner en homogener, zodat een grotere actief oppervlakte-volumeverhouding (zie Figuren 4.1. en 4.2.) wordt bekomen.
- 3) De silicagelabsorber vertoont een kleiner drukverval (weerstand) tijdens de bemonstering.
- 4) De herhaalbaarheid van het absorptie-desorptieproces is voor silicagel veel beter (3% t.o.v. 20% voor kwartzand).

- 5) De thermische desorptie van silicagel is kwantitatief (99% voor gehalten van 10 ng kwik).
- 6) Het collectierendement van de silicagelabsorber is beter (minder dan 1% op een tweede absorber in serie geplaatst).

Op basis van deze argumenten werd besloten om de voorkeur te geven aan de silicagelabsorbers, die dan ook verder in dit werk gebruikt werden.

In een andere vergelijkende studie tussen absorbers bestaande uit goudgecoat silicagel en commercieel verkrijgbaar goudgecoat zand werden ook betere karakteristieken verkregen voor de goudgecoate silicagelabsorbers [Marlière, 1999].

#### 4.2.2.2.4. **Blancowaarden**

Om voor de verdere experimenten een gemiddelde blancowaarde te kunnen hanteren voor de absorbers, werden een aantal absorbers geactiveerd of zuiver gemaakt door 5 minuten te verwarmen onder doorstroming van perslucht, gevolgd door argon, waarna de hoeveelheid kwik erop bepaald werd. Indien een representatieve waarde met een niet te groot 95% confidentie-interval kon gevonden worden, zou het in de toekomst niet meer nodig zijn om voor elke absorber afzonderlijk een blancobepaling uit te voeren. Dit betekent een belangrijke tijdsinstroom met het oog op continue bemonsteringen. Onderstaande Tabel 4.5. geeft de gemiddelde blancowaarde weer voor de geactiveerde absorbers elk simultaan gemeten met AAS en AFS.

**Tabel 4.5.** Gemiddelde blancowaarde voor silicagelabsorbers bepaald met AAS en AFS.

	<b>AAS</b>	<b>AFS</b>
<b>Gemiddelde <math>\pm</math> 95% c.i. / pg</b>	25 $\pm$ 8	22 $\pm$ 2
<b>s / pg</b>	14	3
<b>RSD / %</b>	56	14
	(n = 14)	(n = 14)

Uit de resultaten blijkt dat de blancowaarden van de geactiveerde en gezuiverde absorbers vrij constant zijn. Er wordt een betere precisie bereikt (betere herhaalbaarheid) voor AFS dan voor AAS, althans met de aangewende apparatuur. Er is echter geen significant verschil tussen de resultaten bekomen met de twee meettechnieken. De bekomen blancowaarden van de absorbers zijn laag ten opzichte van de te verwachten bemonsterde hoeveelheden (1 tot 20 ng Hg per 24 uur).

Er werd eveneens experimenteel nagegaan of een significante hoeveelheid kwik opgenomen wordt tijdens de stockage in aluminiumfolie. Er werd na 14 dagen slechts een

beperkte opname vastgesteld van ongeveer 6 pg. De opname van onverpakte absorbers bedroeg echter 108 pg over een periode van 14 dagen. Het leek dus redelijk om tijdens routinebemonsteringen rekening te houden met een blancowaarde van  $30 \pm 10$  pg Hg per absorber.

#### 4.2.2.3. Deeltjesvormige fractie

Zoals reeds aangehaald in § 4.2.1.2., werd geopteerd voor kwartsvezelfilters voor de bemonstering van de deeltjes met een aërodynamische diameter kleiner dan 10  $\mu\text{m}$ . Deze zijn bestand tegen een temperatuur van 800 °C. Omdat de blancowaarden per individuele filter te grote spreidingen vertoonden, dienden ze alle individueel voorgeloeid en afgesloten van de omgevingslucht bewaard te worden. Het voorgeloeien gebeurt bij 800 °C gedurende 1 min onder doorstroming van perslucht en gedurende 9 min onder doorstroming van stikstof met een debiet van 0,1 L  $\text{min}^{-1}$ . Voor 3 verschillende types kwartsvezelfilters werden de blancowaarden bepaald met AAS en AFS. De resultaten worden weergegeven in Tabel 4.6.

**Tabel 4.6.** Blancowaarden in pg van verschillende type filters.

Filter	AAS	AFS
<b>Schleicher &amp; Schuell</b> ( $\varnothing$ 13 mm)	32	23
	< DL	22
	20	23
<b>Gelman (<math>\varnothing</math> 19 mm)</b>	26	24
<b>Whatman (<math>\varnothing</math> 28 mm)</b>	25	23

Er is geen verschil waar te nemen tussen de blancowaarden van de verschillende filters. Er werd verder gebruik gemaakt van de kwartsvezelfilters van Schleicher & Schuell ( $\varnothing$  13 mm). In een later experiment werden de gemiddelde blancowaarde en de spreiding erop nauwkeurig vastgesteld (Tabel 4.7.).

**Tabel 4.7.** Gemiddelde blancowaarde van filters (Schleicher & Schuell) bepaald met AAS en AFS.

	AAS	AFS
<b>Gemiddelde <math>\pm</math> 95% c.i. / pg</b>	22 $\pm$ 16	24 $\pm$ 3
<b>s / pg</b>	20	3
<b>RSD / %</b>	88	11
	(n = 8)	(n = 8)

Hieruit valt af te leiden dat er geen significant verschil is tussen de blancowaarden van de voorgeloeide filters bekomen met AAS en AFS.



De mogelijkheid bestaat dat tijdens de stockage, ook de filters kwik opnemen. Daarom werd voor enkele filters de opname van kwik gemeten na gedurende 4 dagen verpakt te zijn in een polyethyleen potje. Er werd een gemiddelde opname van 64 pg gemeten. Rekening houdend met de lage waarden van de atmosferische deeltjesvormige kwikfractie (0,05 tot 1 ng m<sup>-3</sup>) is deze blancowaarde niet verwaarloosbaar. Na het voorgloeien van de filters dient de stockagetijd dus minimaal gehouden te worden, indien men de deeltjesvormige fractie wenst te bepalen. Als totale blancowaarde werd een hoeveelheid van 85 ± 80 pg kwik in acht genomen. Tijdens de meetcampagnes werden de voorgegloeide filters direct gestockeerd in de filterhouders met elutriator en verpakt in aluminiumfolie.

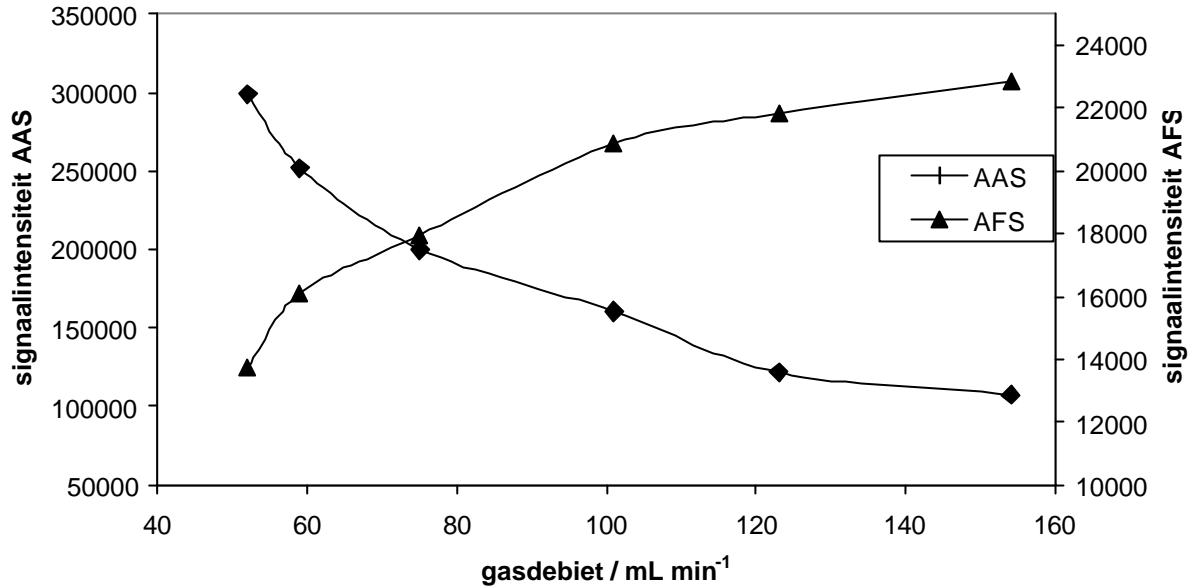
### **4.3. Optimalisatie analysemethoden**

#### **4.3.1. Optimalisatie van het draaggasdebiet**

Het debiet van het argongas, waarmee het door thermische desorptie vrijgestelde kwik in de absorptie- en fluorescentiespectrometer gebracht wordt, bepaalt de concentratie en de verblijftijd in de meetcel. Vermits beide spectrometers in serie geplaatst zijn, dient een compromis gezocht te worden voor het debiet, waarbij de grootte en de vorm van het signaal voor beide spectrometers ideaal zijn. In de fluorescentiespectrometer die na de absorptiespectrometer geplaatst is, wordt een extra hoeveelheid argon als hulpdraaggas aangevoerd.

##### **4.3.1.1. Optimalisatie van het draaggasdebiet voor AAS**

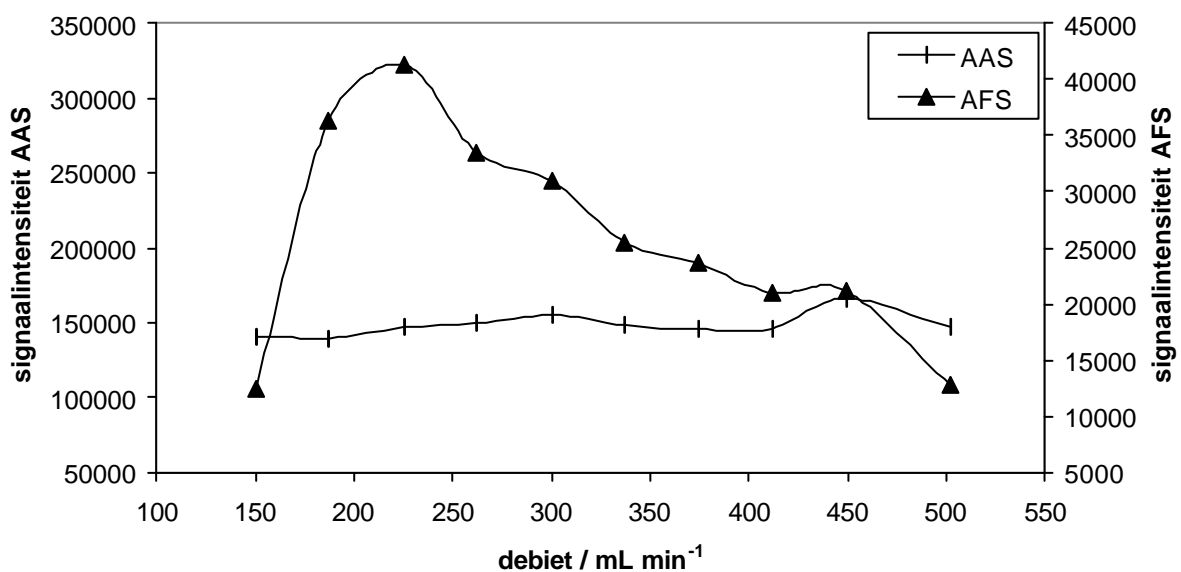
Hierbij werd de invloed van het draaggasdebiet nagegaan op de signaalintensiteit. Daartoe werd telkens nagenoeg dezelfde hoeveelheid kwik geïnjecteed met variatie van het debiet. Aangezien beide toestellen in serie geplaatst zijn en de absorptiespectrometer eerst komt, zal een verandering van het draaggas hiervan, ook een invloed op het fluorescentiesignaal hebben. Tijdens deze experimenten stond het debiet van het hulpdraaggas voor de fluorescentiespectrometer ingesteld op 450 mL min<sup>-1</sup>. De resultaten hiervan zijn uitgezet in Figuur 4.7. Hieruit blijkt, zoals verwacht, dat de signaalintensiteit voor AAS stijgt met dalend debiet. Bij een lager debiet zijn de Hg-atomen immers meer geconcentreerd en hebben ze ook een langere verblijftijd in de absorptiecel. De signaalintensiteit voor AFS daalt echter met dalend debiet. Dit is toe te schrijven aan een sterke piektailing bij lage debieten, waardoor bij het ingestelde interval een deel van de piek wordt afgesneden.



**Figuur 4.7.** Invloed van het draaggasdebiet van AAS op de signaalintensiteit van AAS en AFS.

#### 4.3.1.2. Optimalisatie hulpdraaggasdebiet AFS

Op analoge manier werd het debiet van het hulpdraaggas voor AFS gevarieerd. Hierbij werd een debiet van 100 mL min<sup>-1</sup> ingesteld voor AAS. Het debiet van AFS heeft in principe geen invloed op de signaalintensiteit van AAS omdat de fluorimeter na de absorptiespectrometer komt. Zoals uit Figuur 4.8. blijkt, wordt zoals verwacht, een nagenoeg stabiel resultaat verkregen voor AAS. Voor AFS is de signaalintensiteit maximaal bij een debiet van 225 mL min<sup>-1</sup>.

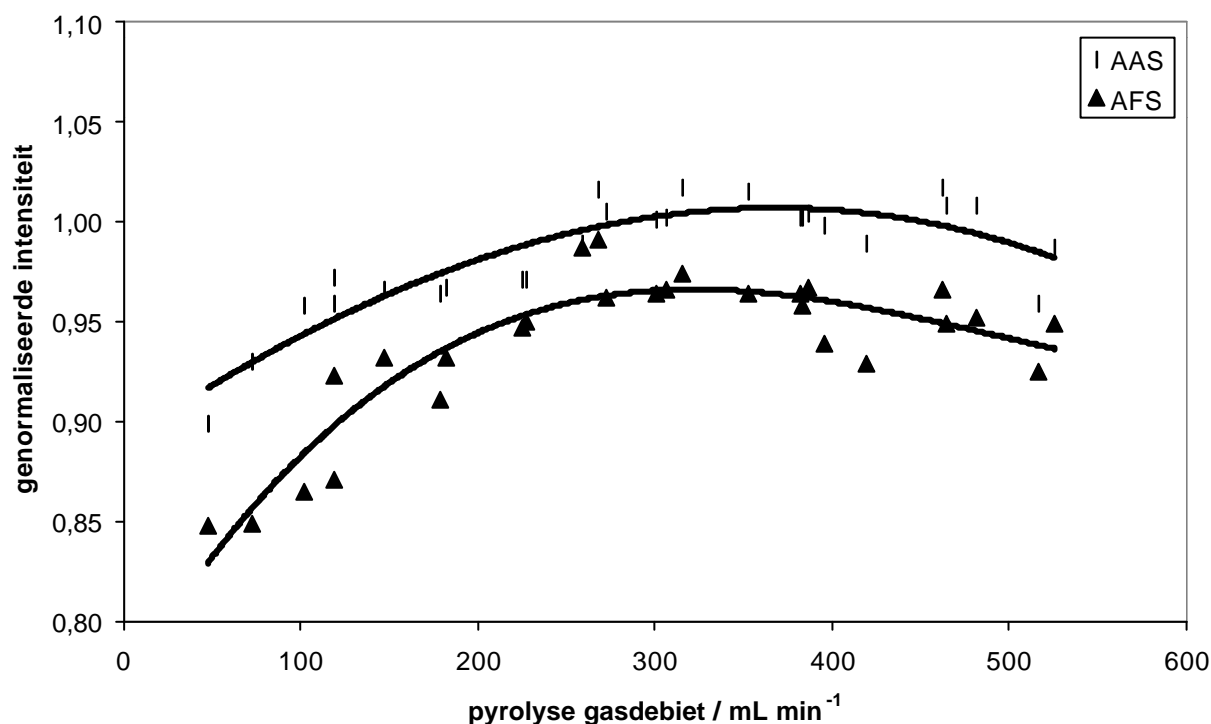


**Figuur 4.8.** Invloed van het hulpdraaggasdebiet van AFS op de signaalintensiteit van AAS en AFS.

Als compromisvoorwaarden wordt gekozen voor een debietinstelling van  $75 \text{ mL min}^{-1}$  voor AAS en van  $225 \text{ mL min}^{-1}$  voor AFS.

### 4.3.1.3. Optimalisatie gasdebiet pyrolyse

Voor de optimalisatie van het gasdebiet voor de pyrolyse werden gekende hoeveelheden verzadigde kwikdamp geïnjecteerd en door de verwarmde zuiveringstrap geleid, terwijl het gasdebiet gevarieerd werd. De resultaten werden genormaliseerd naar eenzelfde hoeveelheid kwik. In Figuur 4.9. wordt de invloed van het gasdebiet bij pyrolyse door de zuiveringstrap op de signaalintensiteit van AAS en AFS weergegeven. De volle lijnen geven slechts een indicatie van de geobserveerde trend. Opbrengsten van 100% voor AAS en van 95% voor AFS werden bereikt voor een debiet van  $300 \text{ mL min}^{-1}$ . Dit debiet werd dan ook in alle verdere experimenten gebruikt. Om voor eventuele Hg-verliezen te corrigeren, werd bij de kalibratie met injectie van verzadigde kwikdamp, de kwikdamp ook door de verwarmde zuiveringstrap geleid, alvorens gecollecteerd te worden op een goudabsorber.



**Figuur 4.9.** Invloed van het gasdebiet bij pyrolyse door zuiveringstrap op de signaalintensiteit van AAS en AFS.

## 4.3.2. **Bepaling van de instrumentele detectielimieten**

### 4.3.2.1. **Zuivere instrumentele detectielimieten**

Voor de twee spectrometers werden met geoptimaliseerde draaggasdebieten de instrumentele detectielimieten bepaald. Daartoe werden de spectrometers op de meest gevoelige instelling gezet, overeenkomend met een concentratiegebied van 1-100 pg. Om de instrumentele detectielimiet te bepalen werd 10 maal na elkaar de instrumentele blanco bepaald (dus zonder verwarmen van de absorbers). De detectielimiet wordt dan berekend volgens IUPAC als 3 maal de standaardafwijking op die tien metingen [Winefordner, 1983]. In Tabel 4.8. zijn de detectielimieten voor 4 dergelijke bepalingen weergegeven.

**Tabel 4.8.** Zuivere instrumentele detectielimieten in pg Hg.

	<b>AAS</b>	<b>AFS</b>
<b>dag 1</b>	8,8	8,4
<b>dag 2</b>	9,7	9,9
<b>dag 3</b>	10,8	8,6
<b>dag 4</b>	13,4	6,7
<b>Gemiddelde</b>	10,7	8,4

### 4.3.2.2. **Instrumentele detectielimiet met verwarming van de 2 absorbers**

Deze detectielimiet werd op analoge manier bepaald, met de modificatie dat de blanco-bemonsteringsabsorber en de permanente absorber achtereenvolgens thermisch gedesorbeerd werden. Tabel 4.9. geeft de resultaten weer van 3 bepalingen.

**Tabel 4.9.** Instrumentele detectielimieten met verwarming van 2 absorbers in pg Hg.

	<b>AAS</b>	<b>AFS</b>
<b>dag 1</b>	8,8	9,7
<b>dag 2</b>	8,8	8,7
<b>dag 3</b>	8,2	8,0
<b>Gemiddelde</b>	8,6	8,8

De bekomen instrumentele detectielimieten zijn voor beide spectrometers analoog (7 tot 13 pg of 0,005 tot 0,009 ng m<sup>-3</sup>) en zijn bijzonder laag in vergelijking met de te bemonsteren hoeveelheid kwik (1 tot 20 ng gasvormig kwik en 0,07 tot 1,5 ng deeltjesvormig kwik per 24

uur). Ook ten opzichte van de blancowaarden ( $30 \pm 10$  pg kwik voor de absorbers en  $85 \pm 80$  pg kwik voor de filters) zijn deze instrumentele detectielimieten laag.

## 4.4. Beschrijving van de automatische monitoren

### 4.4.1. GARDIS-1A

[Gardis, 1995; Urba, 1995]

De producent van deze automatische monitor is: Ecological Spectroscopy Laboratory, Institute of Physics, Vilnius, Litouwen. (Geen afzonderlijke vertegenwoordiger in de Benelux.)

#### 4.4.1.1. Werkingsprincipe

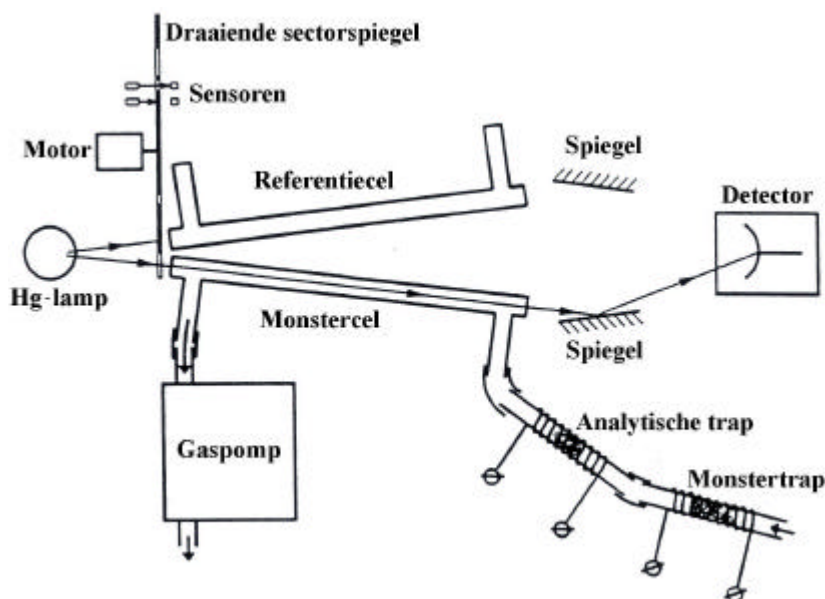
De lucht wordt aangezogen over een aërosolfilter, waarna het gasvormig kwik geabsorbeerd wordt op een goudtrap. Na collectie gedurende minimaal 6 s tot maximaal 9999 s (2,77 uur) wordt de goudtrap verwarmd, waarna het vrijgesteld kwik geabsorbeerd wordt op een 'analytische goudtrap'. Verhitting van deze laatste brengt het gasvormig atomair kwik in de absorptiecel. Na absorptie van het licht, uitgezonden door een kwiklamp, wordt de absorptie afgelezen. Tijdens de analyse die 242 s duurt, wordt geen luchtbemonstering uitgevoerd. Bij achtereenvolgende metingen van 5 minuten, gaat dus bijna 50% van de meettijd verloren voor de analyse. Kalibratie vereist de injectie van een gekende hoeveelheid kwik gedurende een zeer korte monsternemingstijd.

#### 4.4.1.2. Opbouw van het toestel

Als lichtbron wordt gebruik gemaakt van een elektrodevrije kwikontladingslamp (EDL), met een diameter van 2 cm. De golflengte van de straling bij 254 nm wordt gemeten met een fotonenvermenigvuldiger die een grote gevoeligheid heeft tussen 220 en 330 nm. Het optisch systeem is als 'double beam' uitgebouwd voor meting van monster- en referentie-intensiteit (frequentie 15 Hz). De versterking van het detectiesysteem wordt automatisch gecontroleerd op basis van de lichtintensiteit van de referentiecel. De pulsen worden geteld door een microprocessor en de absorptie berekend na correctie voor drift en rekening houdend met de niet-lineariteit van de Lambert-Beer wet. De intermediaire resultaten worden vermenigvuldigd met de kalibratieconstante. Deze factor wordt bepaald door de absorptiecoëfficiënt van kwikdamp, de opbouw en de parameters van het elektronisch en optisch systeem. Via een door

de constructeur uitgevoerde kalibratie, wordt aldus de hoeveelheid geabsorbeerd kwik in pg weergegeven op een kleine display.

De beide goudtrappen werden bereid uit zeer zuivere goudwol met een vezeldiameter van 20  $\mu\text{m}$ . De concentratietrap bevat 30 mg goudwol terwijl de analysetrap slechts 1 mg bevat. Ze zijn geplaatst in een kwartsbuis van 3 mm inwendige diameter en 52 mm lengte. Voor de verwarming is de buis omwonden met een Ni-Cr-draad (diameter 0,3 mm) over een lengte van 3 cm. In Figuur 4.10. wordt de set-up weergegeven.



**Figuur 4.10.** Schematische voorstelling van de set-up van Gardis-1A.

Het aanzuigdebiet bedraagt in de standaardopstelling tijdens de monsterneming 1 L  $\text{min}^{-1}$  en tijdens de analyse 10 mL  $\text{min}^{-1}$ . Voor langere monsternemingstijden kan dit debiet gereduceerd worden tot 0,5 of 0,2 L  $\text{min}^{-1}$ . Dit heeft als bijkomend voordeel dat de tijd verloren voor analyse (242 s per analyse) relatief minder belangrijk wordt. De fabrikant raadt aan om lucht de bemonsteren met een laag debiet, bv. 200 mL  $\text{min}^{-1}$ , maar over een langere periode zoals 30 of 60 min naargelang het aantal gewenste data.

Volgens de producent zou de detectielimiet 0,5 pg Hg bedragen, met een bereik van 0 tot 1000 pg. Met een debiet van 1 L  $\text{min}^{-1}$  en een monsternemingstijd van 60 s komt dit overeen met een detectielimiet van 0,5 ng  $\text{m}^{-3}$ .

Verdere technische gegevens zijn:

Opwarmtijd: 10 min

Gewicht: 6 kg, dus volledig draagbaar

Afmetingen: 31 x 32 x 13,5 cm

Maximaal verbruik vermogen: 80 W

Spanning: 12 V (op batterij) of 220 V (met adapter naar 12 V)

#### 4.4.1.3. Installatie

De installatie en de inwerkingstelling van dit eenvoudig draagbaar toestel vereist in principe geen bijkomende apparatuur. Voor de werking van het toestel met PC voor gegevensstockage zijn bijkomende onderdelen nodig, zoals een aantal kaarten, een kabel en het softwareprogramma Gardis. Er dient een deeltjesfilter aan het begin van de bemonsteringslijn bevestigd te worden.

Uit een eerste inspectie bleek dat het toestel niet is opgebouwd uit componenten van hoge kwaliteit (de rubberen aansluitingen vertonen snel barsten door de bestraling met UV-licht van de kwiklamp en de vorming van ozon). De duurzaamheid en de robuustheid van het toestel leken niet hoog te zijn. De door de producent ingevoerde instellingen werden in eerste instantie niet gewijzigd (debiet  $1 \text{ L min}^{-1}$  en kalibratieconstante 227 (zie § 4.5.1.1.)). De mogelijkheid tot wijziging van dit ingestelde debiet werd slechts verduidelijkt bij een bezoek van de producent aan het einde van de studie. Het monsternemingsdebiet kon namelijk gevarieerd worden van  $0,6\text{-}1,3 \text{ L min}^{-1}$  met behulp van een 'pump adjust potentiometer'. Lagere debieten (tot  $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) kunnen bekomen worden door een 'air flow restrictor' uitwendig te verbinden. Dit was echter niet duidelijk uit de handleiding af te leiden. Aan de gasuitgang (gas outlet) kan een uitwendige gasmeter gekoppeld worden, om het debiet te meten.

#### 4.4.1.4. Dataverwerking

In de laatste periode van de studie (einde augustus 1998) werd door de producent een elektronische uitgangspoort aangebracht, zodat de bekomen resultaten in een PC konden gestockeerd en verwerkt worden en zodat ook het toestel bestuurd kon worden vanaf de PC. De resultaten worden automatisch opgeslagen in bestanden met verschillende extensies. In één soort bestanden worden de resultaten opgeslagen op dezelfde wijze als waarop ze verschijnen op het scherm zodat ze gemakkelijk geïmporteerd kunnen worden in een spreadsheetprogramma. In de andere bestanden wordt gedetailleerde informatie omtrent de werking van de monitor gedurende de meting opgeslagen. Dit kan van pas komen voor de interpretatie van resultaten die in vraag worden gesteld.

Bij elke meting wordt een reeks van gegevens vermeld:

- 1) time: tijdstip waarop de monsternemingscyclus startte
- 2) S.T.: monsternemingstijd in seconden
- 3) Vol: bemonsterd volume in liters (afgerond op tienden in de veronderstelling dat het debiet  $1 \text{ L min}^{-1}$  is)
- 4) Res.: resultaat in pg (afgerond op tienden)

- 5) Conc.: resultaat in  $\text{ng m}^{-3}$ , uitgerekend in de veronderstelling dat het monsternemings-debiet  $1 \text{ L min}^{-1}$  is. Wanneer met een ander debiet bemonsterd werd, dient daar achteraf voor omgerekend te worden.

Voor de kalibratie en andere doeleinden kan de bemonsteringstijd op nul gezet worden. In dit geval worden de resultaten alleen in pg verkregen.

#### 4.4.2. **TEKRAN 2537A**

[Tekran, 1997]

De producent van deze automatische kwikmonitor (Figuur 4.11.) is Tekran Inc., Toronto, Canada (Belgische vertegenwoordiging tot mei 1998 DEHA Belgium; vanaf juni 1998 Envitec).



**Figuur 4.11.** De automatische Hg-monitor Tekran 2537A.

##### 4.4.2.1. **Werkingsprincipe**

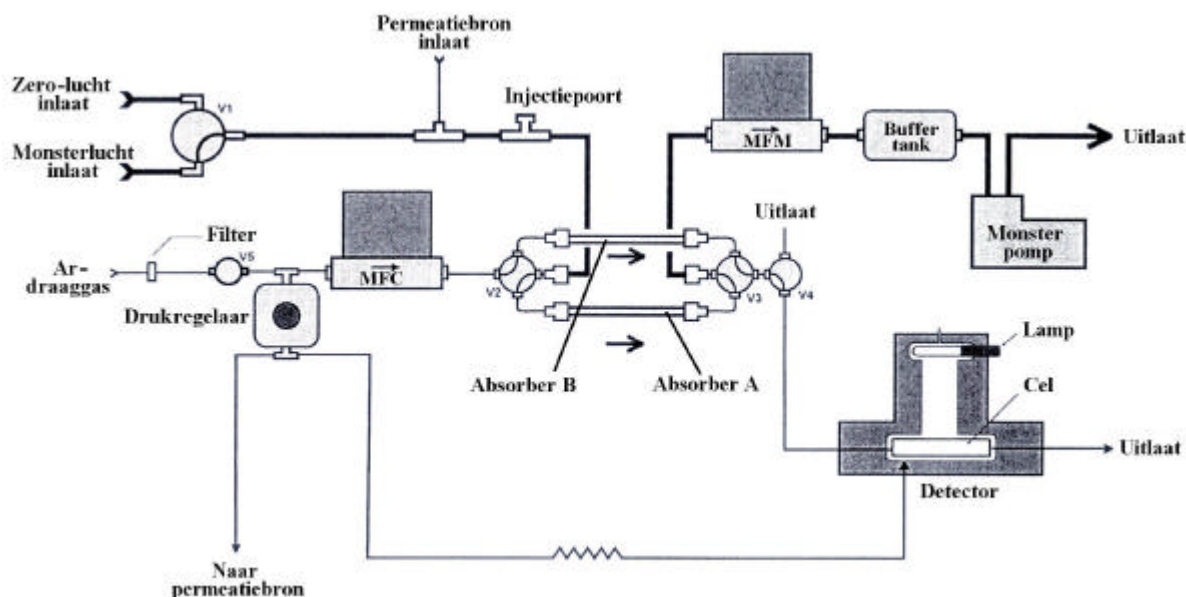
De lucht wordt aangezogen met een debiet van  $1,5 \text{ L min}^{-1}$  gedurende minstens 5 minuten over een 47 mm diameter teflon filter. Met een mass flow meter en via een interne controle wordt dit debiet constant gehouden. Het kwik wordt gecollecteerd op een trap bestaande uit zuiver goud. Vervolgens wordt het kwik thermisch gedesorbeerd en de meting uitgevoerd via CVAFS. Door een parallelle schakeling van twee dergelijke goudtrappen, waarop alternerend bemonstering en thermische desorptie uitgevoerd worden, is een ononderbroken semi-continue monsterneming en analyse mogelijk. Onafhankelijke collectie van de



meetresultaten in een afleessysteem (bv. een serial data logger of een PC) is mogelijk. De parameters voor optimalisatie kunnen via microprocessor (menu based operation) ingegeven worden.

#### 4.4.2.2. Technische gegevens

Zero-setting en kalibratie zijn mogelijk door aanzuiging van zuivere lucht en dit door hetzij manuele injectie van een, met een bekende hoeveelheid beladen kwik luchtmonster, hetzij via een ingebouwd kwikpermeatiesysteem (automatische herkalibratie). Deze permeatiebron kan geactiveerd worden tijdens het aanzuigen van zero-lucht (herkalibratie) of tijdens het aanzuigen van omgevingslucht (standaardadditie). Na één tot twee maand dient de spanning op de kwiklamp manueel bijgesteld te worden. Dit wordt aangeduid door het branden van een rood lichtje. De resultaten van de gegevensverwerking zijn zeer uitgebreid en laten een nauwkeurige controle van de werking toe en zijn zo geordend dat weergave in een spreadsheet mogelijk is. In Figuur 4.12. wordt de schematische voorstelling van de set-up weergegeven.



**Figuur 4.12.** Schematische voorstelling van de set-up van Tekran 2537A.

Volgens de producent bedraagt de detectielimiet  $< 0,2 \text{ ng m}^{-3}$  voor een 10 L monster en kan in een bereik gemeten worden van 0,2 tot  $2000 \text{ ng m}^{-3}$ . De monsternemingstijd kan gevarieerd worden van 5 tot 360 min en het aanzuigdebiet tussen  $0,5$  en  $2 \text{ L min}^{-1}$ . In een eerste experiment met een bemonsteringstijd van 3600 s werden moeilijkheden geconstateerd bij de thermische desorptie en bij de berekening van de piekoppervlakte (meerdere pieken). De producent adviseerde nadien echter de monsternemingstijd te beperken tot 15 minuten om

overbelasting van de goudtrap met onzuiverheden te voorkomen, waardoor dit probleem verdween.

Verdere technische gegevens:

Opwarmingstijd: 60 minuten

Na verplaatsing toestel: 1 dag stabilisatietijd voor de permeatiebuis

Gewicht: 25 kg

Afmetingen: 43 x 22 x 57 cm

Vereist vermogen: 200 W

Gasvoorzieningen: 1) fles Ar van hoge zuiverheid (N60), volstaat voor ononderbroken gebruik gedurende 2 tot 3 maand  
2) fles zero-lucht (perslucht)

#### **4.4.2.3. Installatie**

Het instrument dient geplaatst te worden in een stabiele, temperatuurgecontroleerde omgeving zonder trillingen, direct zonlicht en andere warmtebronnen. De omringende temperatuur dient tussen 15 en 30 °C en de relatieve vochtigheid tussen 10 en 95% te zijn.

De monster- en zero-ingang bevatten elk een in-line 0,5 µm deeltjesfilter (Cole-Palmer<sup>®</sup> Teflon<sup>®</sup>). Voor de bemonsteringslijn dient inert materiaal zoals glas of teflon (1/4" OD) gebruikt te worden. Deze dient zo kort mogelijk gehouden te worden om restrictie te vermijden. Voor de fittings dient teflon gebruikt te worden.

Het toestel heeft een uitwendige bron van zero-lucht nodig voor kalibratie. Hiervoor kan perslucht of omgevingslucht gebruikt worden. Eerstgenoemde geniet de voorkeur. De zero-luchtbron moet in staat zijn om lucht aan te voeren met een debiet groter dan het monsternemingsdebiet ( $2 \text{ L min}^{-1}$ ) van het instrument en met een druk kleiner dan 0,5 psi. Voor dit laatste kan de zero-luchtregulator gebruikt worden. De detectielimiet van het systeem is gelimiteerd door de kwaliteit van het zero-gas dat voorhanden is. Daarom is er ook een zero-filter die Resisorb (geactiveerde kool en jodiumkristallen) bevat.

Als draaggas dient Ar (UHP, ultra high purity) aangewend te worden. De druk dient geregeld te worden op 50 psi en mag de 100 psi niet overschrijden. Hoewel de uitkomende lucht van de sample vent of monsteruitgang al ontdaan is van kwik, dient deze naar buiten geleid te worden in een niet te smalle en lange leiding. Uit de 'cell vent' komt het gas dat door de fluorescentiedetectorcel is gegaan. Het debiet van het draaggas en de hoeveelheid geëmitteerd Hg zijn miniem, zodat een scrubber niet vereist is. Deze dient wel gekoppeld te worden aan de permeatiebron-uitgang.

#### 4.4.2.4. Dataverwerking

Voor de acquisitie en de verwerking van de data dient een seriële verbinding van het toestel naar de PC gemaakt te worden en een aantal programma's geïnstalleerd. De gegevens worden vanuit het toestel doorgestuurd, automatisch opgeslagen en weergegeven op het scherm. Bij elke meting wordt een rij van gegevens doorgestuurd:

- 1) datum
- 2) uur van beëindiging bemonstering
- 3) type van stap: reiniging (cln), zero, span of continue bemonstering (cont)
- 4) absorber: A of B
- 5) piekverloop: OK, Mn (meerdere pieken met n = aantal pieken), NP (geen pieken)
- 6) event: eventuele activatie van iets
- 7) bemonsteringstijd
- 8) volume
- 9) basislijn (voltage)
- 10) standaardafwijking op basislijn
- 11) maximum van de piek
- 12) piekoppervlakte
- 13) kwikconcentratie in bemonsterde lucht (bij 0 °C en 1 atm.)

Deze gegevens kunnen via het programma Combine verwerkt worden. Reinigingsstappen, kalibratiestappen, metingen en uitgeprinte methoden kunnen in verschillende bestanden opgeslagen worden, waardoor het gemakkelijker wordt om de gegevens uiteindelijk in een spreadsheet te verwerken.

### 4.5. Uittesten automatische monitoren

Vooreerst werden de monitoren geïnstalleerd volgens de voorschriften van de producenten. Vervolgens werden zero-instelling en manuele kalibratie uitgevoerd, waarna de stabiliteit van de kalibratie en de eventuele interne herkalibratie werden nagegaan. Blancobepalingen werden uitgevoerd. Praktische detectielimieten werden bepaald in de loop van de testperiode. De accuratesse werd onder meer bepaald door vergelijking met de manuele monsterneming en meting over een periode van 24 uur. Tenslotte werden de beste instellingen en meetvoorwaarden gekozen voor routinematig gebruik in het kader van een automatisch

meetnet. De manuele kalibratie werd uitgevoerd door injectie van een gekende hoeveelheid verzadigde kwikdamp.

## 4.5.1. GARDIS-1A

### 4.5.1.1. Controle van de kalibratieconstante

De kalibratieconstante was zoals reeds eerder vermeld, ingesteld door de producent op 227. Deze werd gecontroleerd door injecties met verzadigde kwikdamp, waarbij nagegaan werd of de theoretische geïnjecteerde hoeveelheid kwik overeenkwam met de op de display vertoonde hoeveelheid kwik bekomen bij die welbepaalde kalibratieconstante. Deze bleek bijna 5% te laag ingesteld te zijn en werd daarom voorlopig op 238 ingesteld. Deze waarde werd bevestigd door een herkalibratie, uitgevoerd door injectie van hoeveelheden kwik variërend van 125 tot 850 ng, bij een bemonsteringstijd van 25 s (zie Tabel 4.10.). Bij de bepaling van de kalibratieconstante werd gecorrigeerd voor de achtergrond (blanco). Deze bedroeg, tussen 2 injecties in, ongeveer 10 pg kwik, wat met een bemonsteringstijd van 25 s, kan berekend worden als een concentratie van 24 ng m<sup>-3</sup>. Herinstelling van de kalibratieconstante kon eenvoudig gebeuren op het voorpaneel.

**Tabel 4.10.** Metingen voor de aanpassing van de kalibratieconstante van GARDIS-A.

Temperatuur verzadigde kwikdamp / °C	Geïnjecteerde volume / mL	Theoretische hoeveelheid Hg / pg	Berekende hoeveelheid Hg bij kalibratieconstante 238 / pg	Berekende kalibratieconstante
19,6	70	891,8	855,8	248
19,6	60	764,4	747,8	243
19,6	50	636,0	624,7	242
19,6	40	508,8	508,7	238
19,6	30	384,0	400,3	228
19,7	20	257,0	257,0	238
19,4	10	125,3	131,1	227
19,2	30	369,6	375,8	234
19,2	10	122,7	125,7	232
19,2	70	862,4	802,1	254
<b>Gemiddelde ± 95% c.i.</b>				<b>238 ± 7</b>

Uit herkalibratie in de loop van de studie bleek dat de gevoeligheid van het toestel over een periode van 5 maanden met ongeveer 13% achteruitgegaan was (zie Tabel 4.11.). Gezien de instabiliteit van de gevoeligheid lijkt het aangewezen minstens tweewekelijks een

herkalibratie van het toestel uit te voeren. De producent stelt voor de eerste goudtrap te vervangen wanneer de gevoeligheid met 35 tot 40% gedaald is. Deze vervanging kan op eenvoudige wijze uitgevoerd worden.

**Tabel 4.11.** Kalibratie van GARDIS-1A.

Datum	Kalibratieconstante
Ingesteld door de fabrikant	227
15/10/1997	238
16/01/1998	262
16/03/1998	269
11/09/1998	264
29/09/1998	264

#### 4.5.1.2. Detectielimiet

Op een aantal tijdstippen tijdens de studie werd de detectielimiet van het toestel bepaald als 3 maal de standaardafwijking op 10 achtereenvolgende blancometingen. Dergelijke blancometingen werden uitgevoerd met een bemonsteringsduur van 0 s (m.a.w. herhaalde desorpties, zonder bemonstering). De resultaten zijn samengevat in Tabel 4.12. Voor een monsternemingsduur van 698 s bij een debiet van 1 L per 60 seconden, komt dit overeen met een detectielimiet van  $0,06 \text{ ng m}^{-3}$ .

**Tabel 4.12.** Detectielimieten voor automatische monitor GARDIS-1A.

Datum	Gemiddelde blanco / pg	Detectielimiet / pg
Oktober 1997	2,7	0,78
Oktober 1997	2,0	0,42
16/03/1998	3,2	0,84
17/03/1998	2,2	0,57
18/03/1998	2,4	0,83
19/03/1998	2,0	0,68
23/03/1998	0,5	0,35
<b>Gemiddelde</b>	2,1	0,64

#### 4.5.1.3. Preliminare metingen

Er werden een aantal preliminaire metingen uitgevoerd. Daartoe werd in het labo tergelijktijd éénmaal 1 uur bemonsterd met de Gardis en met de manuele methode. Verder

werd ook buitenlucht bemonsterd gedurende 22,5 uur voor de manuele methode (1 meting) en gedurende viermaal 1 uur en éénmaal 2 uur met de Gardis verspreid over de manuele bemonsteringsperiode. In Tabel 4.13. worden de resultaten weergegeven. Voor de automatische monitor werd het gemiddelde van de verschillende monsternames genomen. Er wordt een goede overeenkomst tussen beide methoden verkregen.

**Tabel 4.13.** Preliminare metingen Gardis versus manuele methode.

Bemonstering	Manuele methode / ng m <sup>-3</sup>	Gardis / ng m <sup>-3</sup>
Labo, 1 uur	15,7	15,5
Buitenlucht, 22,5 uur manuele methode; 4 x 1 + 1 x 2 uur Gardis	7,4	7,7 (s = 0,2)

#### 4.5.1.4. Parameterinstellingen

In Tabel 4.14. wordt het uiteindelijk bemonsteringsprogramma voor één dag voorgesteld, zoals gebruikt werd voor de verdere meetcampagnes.

**Tabel 4.14.** Bemonsteringsprogramma voor de veldtesten voor GARDIS-1A.

Starttijd	Monsternemingstijd / s	Aantal cycli	Stoptijd
00:00	0000	04	00:14
00:15	0698	15	04:00
04:00	0698	16	08:00
08:00	0698	16	12:00
12:00	0698	16	16:00
16:00	0698	16	20:00
20:00	0698	16	00:00

Eerst worden 4 reinigungsstappen uitgevoerd. Dan werd de bemonsteringstijd zodanig gekozen dat om het kwartier een nieuwe cyclus begint (rekening houdend met een analysetijd van 4 minuten). Dit komt overeen met één cyclus voor de andere monitor, met dat verschil dat bij de Tekran-monitor een vol kwartier bemonsterd wordt (omdat de analyse kan gebeuren terwijl over de andere absorber bemonsterd wordt) en dat bij deze monitor in deze cyclus ook de analysetijd vervat zit. Op die manier lopen de cycli van beide monitoren parallel en kunnen ze dus beter met elkaar vergeleken worden. De herhaling van cycli zitten in lussen van 4 uur omdat, indien een stroomonderbreking zich zou voordoen, slechts 4 uur verloren gaat i.p.v. een volledige dag. Er diende ook voor gezorgd te worden dat de cycli ten laatste om 24h00 gedaan waren, indien gewenst was dat elke dag continu dezelfde cycli doorlopen werden.

Het debiet was ingesteld op 1 L min<sup>-1</sup>. Voor de veldtesten in Gent werd het bemonsterd volume elke dag afgelezen.

## **4.5.2.      *TEKRAN 2537A***

### **4.5.2.1.      *Controle van de kalibratie***

#### **4.5.2.1.1.      *Kalibratieprocédé***

De kalibratie van de monitor kan op 2 verschillende manieren gebeuren, nl. automatisch via de ingebouwde permeatiebron of via manuele injecties van hoeveelheden verzadigde kwikdamp. Een volledige kalibratie bestaat uit drie stappen. In een eerste stap (clean) worden de absorbers gereinigd. In een tweede stap (zero) wordt zero-lucht aangezogen gedurende de ingestelde kalibratietijd, waarna de absorber verwarmd wordt, wat resulteert in een bepaalde piekoppervlakte. In een derde stap (span) wordt ofwel de permeatiebron geactiveerd gedurende de permeatietijd ofwel een hoeveelheid verzadigde kwikdamp geïnjecteerd terwijl ook tijdens deze bewerking zero-lucht wordt aangezogen. Aan de hand van het volume lucht, het emissiedebiet van de permeatiebron of de hoeveelheid kwikdamp kan de concentratie berekend worden, die overeenkomt met de gemeten piekoppervlakte. Er kan op ieder moment een kalibratie uitgevoerd worden met de permeatiebron. Door de vereiste opdrachten in te brengen via parameters in de verschillende menu's van de monitor, kan men de permeatiebron op een bepaald tijdstip automatisch de monitor laten kalibreren.

Alvorens de monitor te kalibreren met de permeatiebron werd nagegaan of het emissiedebiet niet significant gewijzigd was. Dit gebeurde aan de hand van manuele injecties met verzadigde kwikdamp. Het emissiedebiet van deze permeatiebron werd gecertificeerd op een waarde van  $0,984 \pm 0,15 \text{ pg Hg s}^{-1}$ . Tijdens de kalibratie werd de permeatiebron 120 s geactiveerd, wat dus overeenkomt met een hoeveelheid Hg van 118,1 pg. Met de manuele methode werd de kalibratie van de monitor geverifieerd met een kleinere (58,1 pg) en met een grotere (232,4 pg) hoeveelheid kwik dan deze 118,1 pg. De twee injecties werden vijfmaal uitgevoerd voor elke absorber (A en B) (in totaal dus 20 injecties). Hiervoor kon telkens het gemiddelde piekoppervlakte berekend worden. De RSD-waarden voor vijf injecties van eenzelfde hoeveelheid Hg op eenzelfde absorber varieerden tussen 1,8 en 1,7%. Daarna werd vijfmaal geïnjecteerd met behulp van de permeatiebron op elke absorber (RSD = 0,2-0,4%). Door middel van een tweepuntskalibratie werd de hoeveelheid Hg afkomstig van de permeatiebron op beide absorbers berekend, waaruit het gemiddelde emissiedebiet van de permeatiebron kon afgeleid worden. Deze kalibratie werd op een later tijdstip nog eens

uitgevoerd om te zien of er enige wijziging kon worden vastgesteld. De resultaten van deze beide kalibratieverificaties worden voorgesteld in Tabel 4.15. Hieruit valt af te leiden dat het permeatedebiet niet significant verschillend is ten opzichte van de gecertificeerde waarde, waardoor de kalibratie-instelling dus ook niet diende gewijzigd te worden.

**Tabel 4.15.** Controle van het emissiedebiet van de permeatiebron in de Tekran 2537A.

<b>Absolute hoeveelheid Hg geï injecteerd door permeatiebron in 120 s / pg</b>			
<b>Theoretische waarde</b>	<b>Berekende waarden</b>		
	<b>Absorber A</b>	<b>Absorber B</b>	<b>Gemiddelde</b>
118,1 ± 18,0	122,4 ± 0,8 <sup>1</sup>	119,5 ± 0,4 <sup>1</sup>	121,0 <sup>1</sup>
	104,2 ± 1,5 <sup>2</sup>	100,8 ± 0,7 <sup>2</sup>	102,5 <sup>2</sup>
<b>Emissiedebiet permeatiebron / pg Hg s<sup>-1</sup></b>			
<b>Gecertificeerde waarde</b>	<b>Gemiddelde van A en B</b>		
0,984 ± 0,15	1,008 <sup>1</sup>		
	0,854 <sup>2</sup>		

<sup>1,2</sup> kalibratieverificatie op dag 1, resp. dag 2

#### 4.5.2.1.2. **Standaardadditie**

Aan de monitor kan een 'Standard Addition Controller' gekoppeld worden. Deze is niet noodzakelijk voor de werking van het toestel, maar geeft bijkomende mogelijkheden. Zo kunnen standaardaddities, zero-checks en kalibratiecycli uitgevoerd worden. De controller werd zo ingesteld dat er per dag 4 standaardaddities (2 per absorber) uitgevoerd werden (spike gedurende 120 s tijdens een bemonstering van 15 min). De opbrengst van de standaardaddities wordt berekend als:

$$\text{opbrengst} = \frac{(\text{spike} - \text{achtergrond}) \cdot \text{volume}}{(\text{inject} \cdot \text{permrate})} \cdot 100$$

waarin: *spike* = gemeten waarde bekomen gedurende bemonsteringsperiode met standaardadditie / ng m<sup>-3</sup>

*achtergrond* = geschatte achtergrondwaarde (gemiddelde van de concentraties gemeten voor en na de standaardadditie) / ng m<sup>-3</sup>

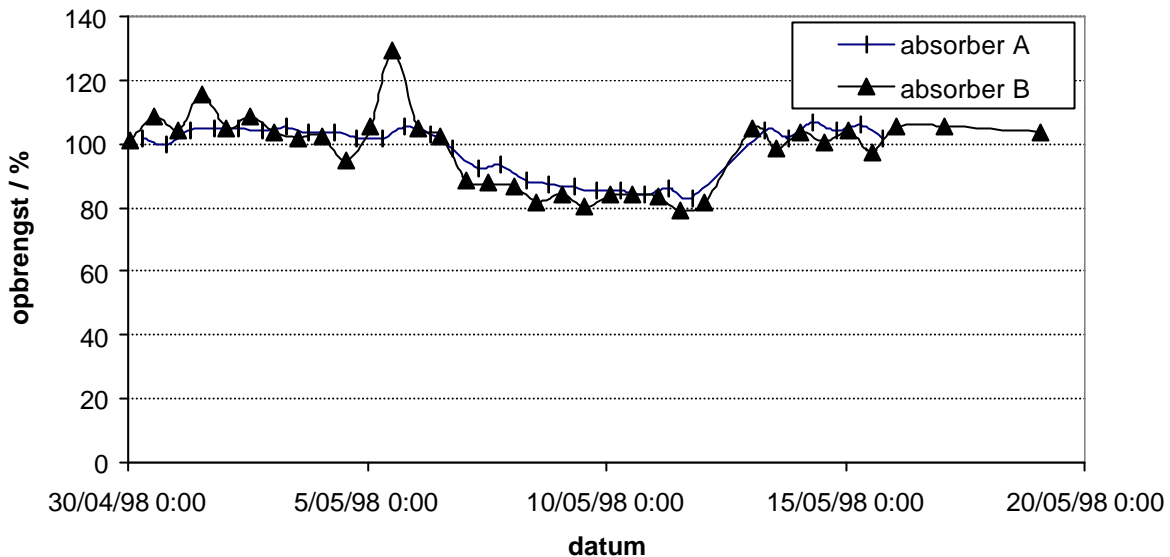
*volume* = totale bemonsteringsvolume / L

*inject* = duur van de standaardadditie-injectie / s

*permrate* = emissiedebiet van de interne permeatiebron / pg s<sup>-1</sup>



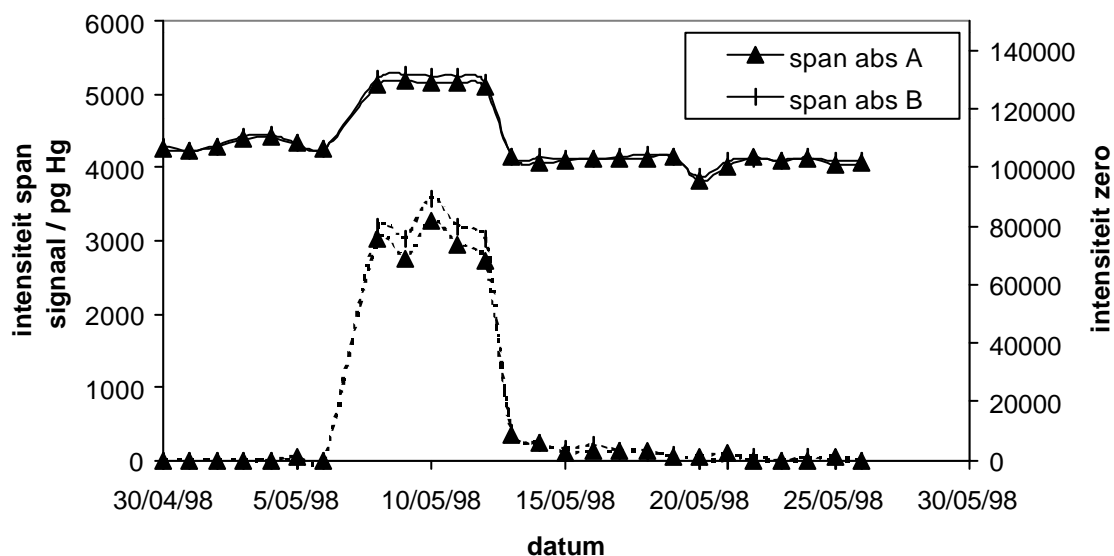
In Figuur 4.13. zijn de resultaten weergegeven. Er werden opbrengstwaarden gevonden tussen 100 en 105%. De lagere opbrengstwaarden tussen 07/05/1998 en 13/05/1998 houden verband met de systematisch hogere waarden van zero en span (zie volgende §).



Figuur 4.13. Opbrengst van de standaardadditie bij de Tekran 2537A.

#### 4.5.2.1.3. Stabiliteit van zero en span

Uit de periodieke injecties voor de kalibratie blijkt over het algemeen een goede stabiliteit en dit zowel voor de span- als de zero-instelling (zie Figuur 4.14.). De systematisch hogere waarden voor zowel span als zero gedurende vijf dagen zijn vermoedelijk te wijten aan een te lage druk van de perslucht (nagenoeg lege fles, dus hogere blanco's). Dit heeft ook zijn weerslag op de verkregen opbrengsten tijdens deze periode (zie § 4.5.2.1.2.).



Figuur 4.14. Stabiliteit van zero en span bij Tekran 2537A.

### 4.5.2.2. Detectielimiet

De detectielimiet van het toestel werd bepaald als 3 maal de standaardafwijking op 10 achtereenvolgende blancometingen. Blancometingen werden uitgevoerd door zero-lucht aan te zuigen via de bemonsteringslijn gedurende 900 s met een debiet van  $1 \text{ L min}^{-1}$  en dan de absorber te analyseren. Zo werden dezelfde omstandigheden gecreëerd als voor de eigenlijke monsternamen. De zero-lucht werd op 2 verschillende manieren verkregen. Een eerste manier bestond erin een silicagelabsorber te koppelen aan het uiteinde van de bemonsteringslijn, zodanig dat buitenlucht eerst over de absorber gezogen werd. Een tweede methode bestond erin de perslucht, gebruikt voor zero-operaties, via een T-stuk naar de bemonsteringslijn te leiden. De resultaten van 8 bepalingen van de detectielimiet (ieder maal 10 blancometingen) zijn samengevat in Tabel 4.16.

**Tabel 4.16.** Detectielimieten voor metingen uitgevoerd met Tekran 2537A.

Methode	Absorber A		Absorber B	
	ng m <sup>-3</sup> (15 L)	pg (absoluut)	ng m <sup>-3</sup> (15 L)	pg (absoluut)
Silicagel	0,06	0,9	0,04	0,6
	0,07	1,1	0,07	1,0
Perslucht via	0,05	0,7	0,05	0,7
T-stuk	0,08	1,3	0,04	0,6

Deze detectielimieten zijn dus lager dan 5% van de gemeten concentraties in de omgevingslucht. De gemiddelde blanco zelf lag tussen 0,3 en 0,4 ng m<sup>-3</sup> of absoluut tussen 3,9 en 6,8 pg.

### 4.5.2.3. Parameterinstellingen

Na verschillende testen werden enkele initiële parameterinstellingen van de monitor gewijzigd. Deze zijn samengevat in Tabel 4.17.

Ook werden de initiële parameterinstellingen voor de standaardadditie-controller gewijzigd met betrekking tot de gewijzigde bemonsteringstijd. In Tabel 4.18. worden de gebruikte parameters weergegeven. Deze zijn zodanig gekozen dat per dag per absorber twee standaardaddities uitgevoerd werden (geen zero-checks).

**Tabel 4.17.** Gebruikte parameterinstellingen voor Tekran 2537A.

Parameter	Omschrijving	Instelling
Sample	Bemonsteringstijd (300-1800 s)	900 s
Calib	Kalibratietijd, d.i. de tijd dat zero-lucht bemonsterd wordt tijdens zero- en spanoperaties (tot 900 s)	300 s
Round	Om de bemonstering op ronde tijden te laten beginnen (naargelang de monsternemingstijd)	15 min
SmplRate	Bemonsteringsdebiet (1-2 L min <sup>-1</sup> )	1,00 L min <sup>-1</sup>
Autocal	Het al dan niet automatisch herkalibreren van het toestel	ja
PermTime	Duur van de activatie van de permeatiebron tijdens een spanoperatie	120 s
Cal-Conc	Kalibratieconcentratie: hangt af van PermTime en wordt automatisch berekend	7,9 ng m <sup>-3</sup>
CalibInt	Kalibratie-interval (0 uren, indien geen kalibratie gewenst; anders 12-168 uren)	24,0 h

**Tabel 4.18.** Parameterinstellingen voor de Standard Addition Controller van de Tekran 2537A.

Parameter	Omschrijving	Instelling
Std Add Init Delay Cycles	Initieel aantal bemonsteringscycli die overgeslagen worden voor de eerste standaardadditie uitgevoerd wordt.	2
Std Add Repeat Interv Cycles	Aantal cycli tussen 2 opeenvolgende standaardadditie-operaties; wordt gedesactiveerd door nul in te geven.	23
Std Add Delay Time	De tijd die gewacht wordt na de start van een standaardadditie-cyclus vooraleer de permeatiebron geactiveerd wordt.	750 s
Std Add Inject Time	Actuele tijd dat de permeatiebron geactiveerd wordt tijdens een standaardadditie-cyclus	120 s
Zero Check Init Delay	Initieel aantal bemonsteringscycli die overgeslagen worden voor de eerste zero-check uitgevoerd wordt.	5
Zero Check Repeat Interv	Aantal cycli tussen 2 opeenvolgende zero-check-operaties; wordt gedesactiveerd door nul in te geven.	0
Zero Check Delay time	De tijd die gewacht wordt na de start van een zero-check-cyclus vooraleer zero-lucht aangezogen wordt.	0
Zero Check Zero Time	Actuele tijd dat zero-lucht wordt aangezogen tijdens een zero-check-cyclus.	899

## 4.6. Veldtesten

Om de ontwikkelde kwikmonsternemingsstations uit te testen, werden een aantal veldtesten uitgevoerd.

## **4.6.1. Mini-kwikmeetnet**

### **4.6.1.1. Opstellen van het meetnet**

Met de hulp van de verantwoordelijken van de VMM werd op 3 plaatsen in Vlaanderen een kwikmeetstation opgesteld. De shelter, de pomp, de debietmeters, het klokmechanisme, ... zijn een combinatie van deze vroeger aangewend voor het zwavel-rook- en het zwaar-metaalmeetnet. De bemonstering van gas- en deeltjesvormig kwik gebeurde zoals beschreven in § 4.2.1. Volgende monsternemingsplaatsen werden uitgekozen:

1) Instituut voor Nucleaire Wetenschappen – Gent (Proeftuinstraat 86):

Als representatief voor de buitenwijk van een middelgrote agglomeratie en ook in de nabijheid van een huisvuilverbrandingsinstallatie.

2) Zelzate: Burgemeester Chalmetlaan:

Als representatief voor een industriezone

3) Brugge: Ter Bellestraat 3, Dudzele:

Als representatief voor de immissie in de buurt van een grote huisvuilverbrandingsinstallatie (en een kleine industriezone).

De meetstations werden zodanig geplaatst dat de lucht bemonsterd werd op immissiehoogte (= 1,5 m boven de grond).

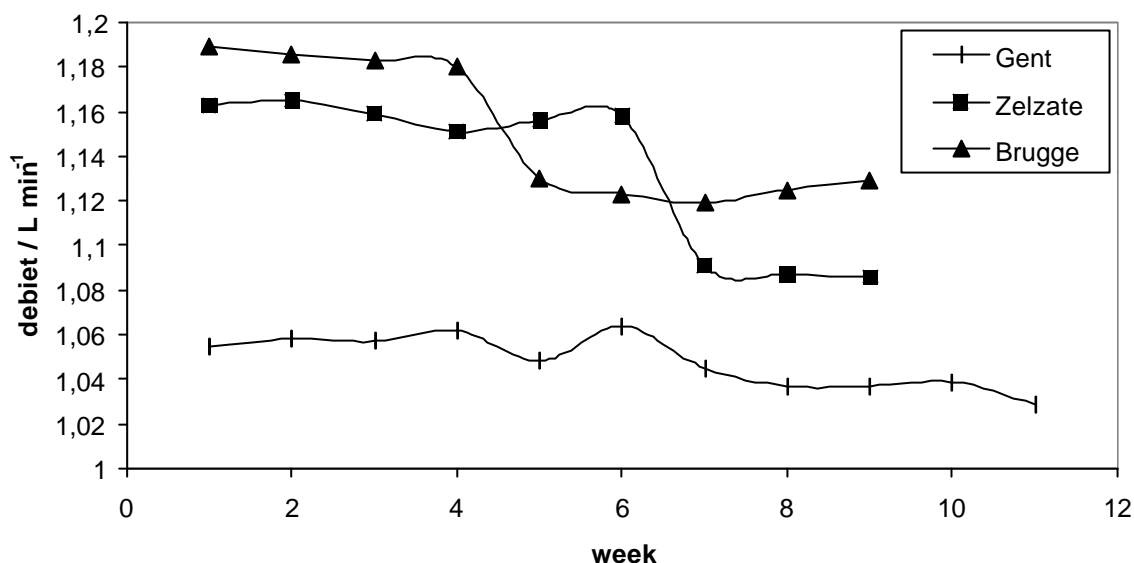
### **4.6.1.2. Uitvoering van de veldtesten**

Met ingang van 1 april 1998 werd gedurende 9 weken simultaan op de 3 meetstations de monsterneming gestart. Om de 24 uur werd er over een volgende filter en absorber bemonsterd. Om de week werden de beladen absorbers en filters opgehaald en vervangen door 8 nieuwe voorbehandelde absorbers en filters (7 voor de monsterneming en 1 als blanco). De luchtdebieten werden nauwkeurig afgelezen om de berekening van de kwikgehalten mogelijk te maken. Gemiddeld werd ongeveer 1,5 m<sup>3</sup> lucht bemonsterd over 24 uur. In het laboratorium werden zowel bemonsterde als blancofilters en -absorbers van de drie meetstations geanalyseerd met behulp van CVAAS en CVAFS. De toestellen werden zo ingesteld dat voor de analyse van de absorbers het mogelijk was om een accurate bepaling van de TGM-concentratie in de lucht te doen in een gebied van 1-7 ng m<sup>-3</sup> voor AAS en van 1-10 ng m<sup>-3</sup> voor AFS. Voor de analyse van de filters en dus de bepaling van TPM was dit van

0,01-0,75 ng m<sup>-3</sup> voor AAS en van 0,01-0,65 ng m<sup>-3</sup> voor AFS bij een bemonstering van 24 uur met een debiet van 1 L min<sup>-1</sup> (1,44 m<sup>3</sup> lucht bemonsterd).

#### 4.6.1.2.1. Stabiliteiten van de luchtdebieten

Gedurende de campagne werd ook de stabiliteit van de luchtdebieten nagegaan. Zoals in Figuur 4.15. weergegeven is, vertonen de luchtdebieten een goede stabiliteit. De debietvallen te zien bij Brugge na week 4 en bij Zelzate na week 6 zijn te wijten aan manuele bijregeling.

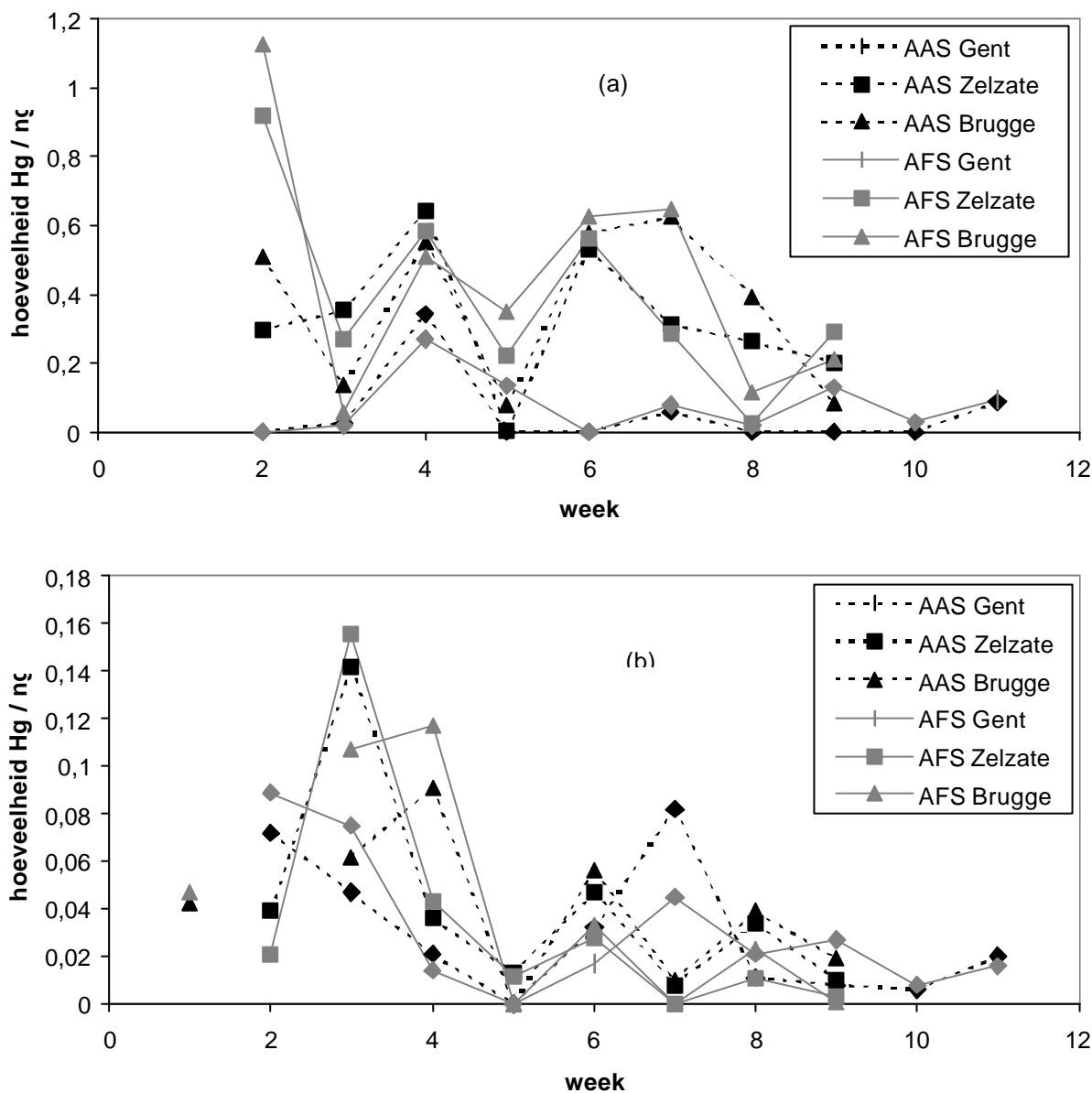


Figuur 4.15. Stabiliteit van de luchtdebieten.

### 4.6.1.3. Resultaten

#### 4.6.1.3.1. Blancowaarden

In Figuur 4.16. (a) en (b) worden de blancowaarden voor absorbers en filters voor AAS en AFS weergegeven. De blancowaarden van de absorbers variëren van 0 tot 0,65 ng Hg en vertonen voor de 3 stations een nagenoeg zelfde trend. Deze van Zelzate en Brugge zijn systematisch hoger dan die van Gent. Dit is te wijten aan het feit dat de blancoabsorbers opengelaten werden aan de bovenkant in Brugge en Zelzate, waardoor de buitenlucht langs twee kanten contact kon maken met de absorber. Het gaat hier dus om een artefact dat nadien werd vermeden door de blancoabsorbers langs één zijde afgesloten te houden, zoals gebeurd was voor de blancoabsorbers van Gent. De bemonsterde absorbers zijn in principe langs één kant open, zodat de blancowaarden van Gent waarschijnlijk een betere benadering zijn van de echte blancowaarden. De absorbers van Zelzate en Brugge waren tevens langer onderweg, wat impliceerde dat de tijd tussen voorgloeien, bemonstering en analyse groter was.

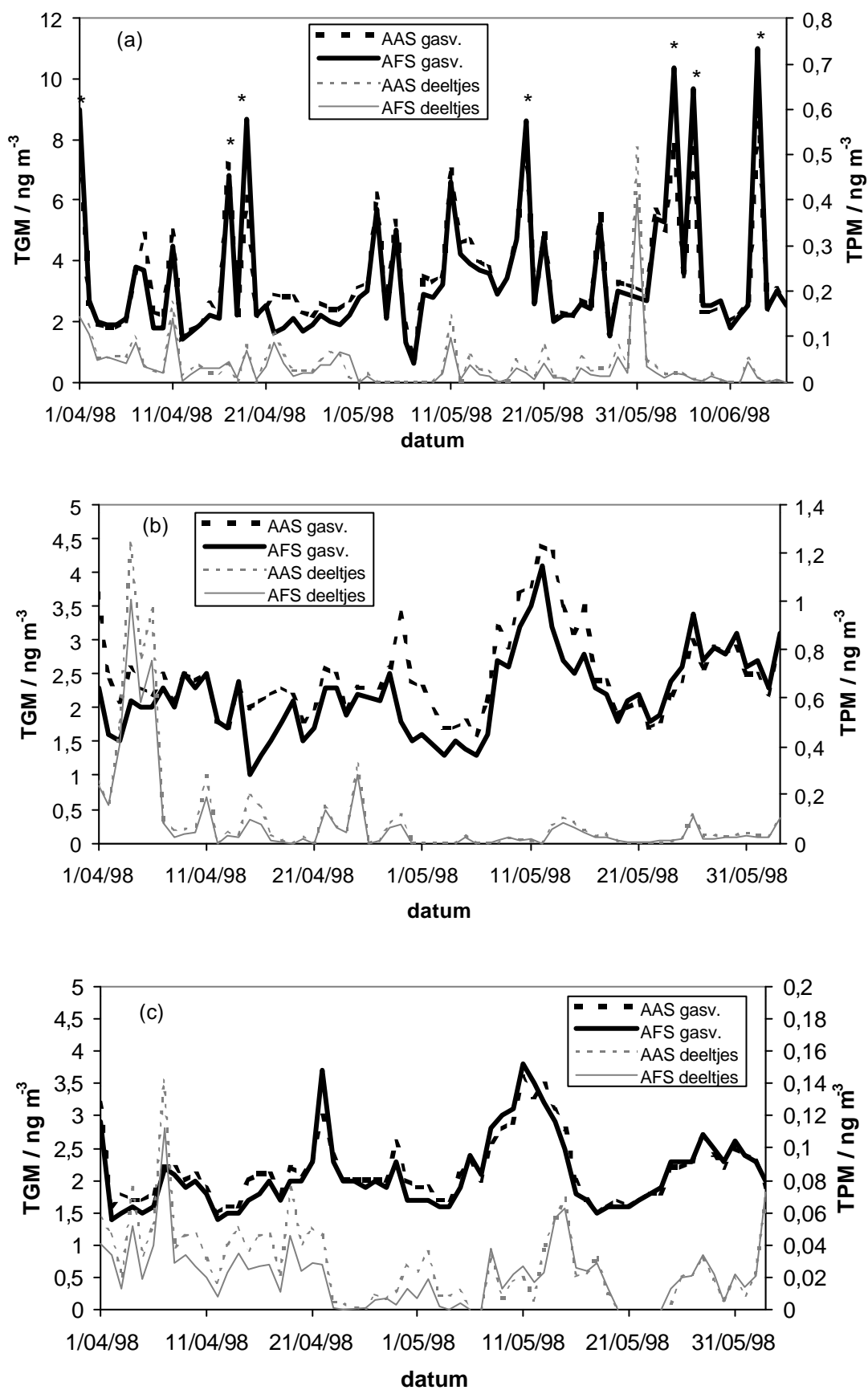


**Figuur 4.16.** Blancowaarden voor (a) absorbers en (b) filters bekomen met AAS en AFS.

De blancowaarden van de filters variëren van 0 tot 0,16 ng en zijn, zoals in de volgende resultaten te zien zal zijn, van dezelfde grootteorde als de hoeveelheid bemonsterd Hg.

#### 4.6.1.3.2. Concentraties aan TGM en TPM

In Figuren 4.17. (a), (b) en (c) zijn de concentraties weergegeven van deeltjesvormig (TPM) en gasvormig Hg (TGM) in respectievelijk Gent, Zelzate en Brugge en dit bekomen met de manuele methode. Over het algemeen blijken de resultaten bekomen met AAS en AFS zeer goed overeen te komen.



**Figuur 4.17.** Concentraties aan gasvormig en deeltjesvormig Hg in (a) Gent, (b) Zelzate en (c) Brugge met manuele methode.

Er wordt eenzelfde trend in concentratieverloop waargenomen in de maand mei voor de stations van Zelzate en Brugge. De gehalten aan gasvormig kwik variëren op deze beide plaatsen tussen 1,0 en 4,2 ng m<sup>-3</sup>, met meest voorkomende waarden tussen 1,5 en 2,5 ng m<sup>-3</sup>. Deze waarden liggen in het concentratiegebied voor typische achtergrondwaarden (tussen 1,5 en 2 ng m<sup>-3</sup>) in de lagere troposfeer. Ondanks het feit dat deze stations gelegen zijn in de buurt van een industriezone en huisvuilverbrandingsinstallatie is er dus slechts een minimale verhoging in concentratie t.o.v. de achtergrondwaarde. Dit doet vermoeden dat er slechts weinig uitstoot was van deze bronnen. Een andere verklaring hiervoor kan ook een voornamelijk ongunstige windrichting voor de bemonstering geweest zijn.

De grotere schommelingen gemeten in het station in Gent berusten op een later ontdekt artefact (\*), namelijk het gebruik van oude PVC-buisjes als elutriator. Door het veelvuldig gebruik en het jarenlang stockeren van deze buisjes werden blijkbaar aanzienlijke hoeveelheden kwik geadsorbeerd door het PVC, die dan tijdens de monsterneming gedeeltelijk werden vrijgesteld. Tijdens verdere testen werd dit artefact vermeden.

In Tabel 4.19. zijn de gemiddelde concentraties voor de gemeten periode voor TGM en TPM in Gent, Zelzate en Brugge weergegeven. Hierbij werden voor Gent de artefacten niet in rekening genomen. Ook het procentueel gehalte aan TPM in vergelijking met de totale concentratie (TGM +TPM) is weergegeven.

**Tabel 4.19.** Gemiddelde concentraties aan TGM en TPM voor de verschillende meetstations en gehalte aan TPM ten opzichte van het totaal Hg-gehalte.

Meetplaats	TGM / ng m <sup>-3</sup>	TPM / pg m <sup>-3</sup>	Gehalte TPM / %
Gent	2,9	35	1,2
Zelzate	2,4	94	3,8
Brugge	2,1	25	1,2

Na eliminatie van deze artefactwaarden werd in Gent een gemiddelde concentratie van 2,9 ng m<sup>-3</sup> bekomen. Deze concentratie voor TGM is dus iets hoger dan voor de andere stations en dus ook dan de gemiddelde achtergrondwaarde, wat te verwachten is voor een station gelegen in de nabijheid van een middelgrote agglomeratie en in de nabijheid van een huisvuilverbrandingsinstallatie.

De gehalten aan deeltjesvormig kwik zijn algemeen zeer laag (< 0,2 ng m<sup>-3</sup>) op enkele uitzonderingen na. De bemonsterde hoeveelheden zijn veelal van dezelfde grootteorde als de blancowaarden, waardoor de betrouwbaarheid van de resultaten vermindert. Voor eenzelfde monsternamen komen de gehalten bekomen met AAS en AFS echter wel goed overeen. Door parallelle monsternamen kan een beter beeld gegeven worden over de accuratesse van de resultaten en de precisie ervan. Niettemin komen de gehalten voor TPM overeen met in de literatuur gevonden waarden liggend tussen 1-600 pg m<sup>-3</sup>, anderen spreken van typische

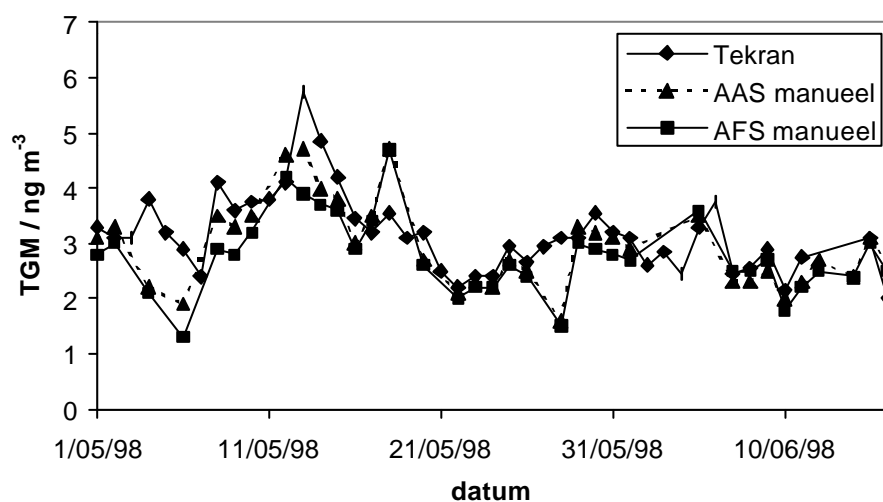


waarden tussen  $1-100 \text{ pg m}^{-3}$ , waarbinnen de meeste waarden nog altijd liggen. Dit doet ook vermoeden dat, indien er bij de bemonstering positieve interferentie van RGM zou zijn, zoals door sommige onderzoekers geopperd wordt (§ 4.2.1.2.), deze vermoedelijk te verwaarlozen is. De verhoogde gehalten gedurende de week van 01/04/1998 tot 07/04/1998 in Zelzate, zijn vermoedelijk het gevolg van industriële activiteiten. In Zelzate is het procentueel TPM-gehalte ook hoger dan voor de andere 2 stations.

Vergelijken we de concentraties van zowel TGM en TPM in dit werk voor Gent met deze bekomen in 1983 door Dumarey [Dumarey, 1984], dan zien we beduidend lagere concentraties bekomen in dit werk. In het werk van Dumarey werden gemiddelde concentraties van  $6 \text{ ng m}^{-3}$  voor gasvormig Hg bekomen, wanneer de industriële bijdrage van de Gentse Kanaalzone (concentratie metingen bij NO-wind), niet in rekening werd gebracht. Deze concentraties bij NO-wind bedroegen gemiddeld  $16 \text{ ng m}^{-3}$ . De concentraties voor TPM bekomen door Dumarey waren onafhankelijk van de windrichting en bedroegen gemiddeld  $0,8 \text{ ng m}^{-3}$ . De lagere concentraties gemeten in 1998 zijn hoogst waarschijnlijk te danken aan een verminderde uitstoot van Hg door de industrie en de afvalverbrandingsoven in de nabijheid.

#### 4.6.2. Meetcampagne INW-Gent: automatische monitor Tekran versus manuele methode

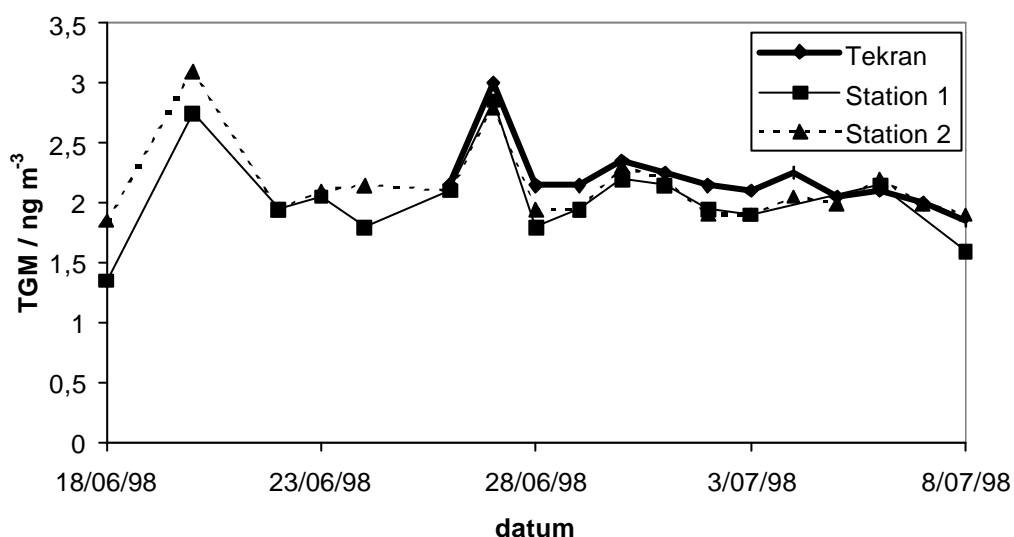
Tijdens de perioden van 01/05/1998 tot 16/06/1998 en van 26/06/1998 tot 08/07/1998 werd op de site INW-Gent simultaan bemonsterd met de automatische kwikmonitor Tekran. Een vergelijking van de resultaten van manuele (na eliminatie van de foutieve metingen door de aanwezigheid van oude PVC buisjes) en automatische monsterneming (door uitmiddeling van de 15 min-waarden over een dag) is weergegeven in Figuur 4.18. voor de eerste periode.



**Figuur 4.18.** Vergelijking tussen automatische monitor Tekran en manuele methode voor gasvormige Hg-bepaling in Gent.

Niettegenstaande de Hg-bepalingen voor de manuele methode door AAS en AFS zeer goed overeenkomen, is de overeenkomst tussen de manuele methode en de automatische Tekran-monitor niet goed te noemen in het eerste deel van deze periode. Vanaf 20/05/1998 wordt wel een goede overeenkomst verkregen (met uitzondering van 28/05/98).

Omdat er in deze eerste campagne tussen de manuele methode en de Tekran-monitor voor een aantal dagen significante verschillen te zien waren werd na de meetcampagne van 2 maanden voor de manuele methode, in Gent een bijkomend station geplaatst opdat de accuratesse van de manuele methode kon uitgetest worden (18/06 tot 08/07/1998). Voor de manuele methode werd reeds gecorrigeerd voor blanco's, voor de Tekran werden de waarden reeds omgerekend naar omgevingstemperatuur. De resultaten van deze tweede periode zijn weergegeven in Figuur 4.19. Hieruit blijkt een goede overeenkomst tussen enerzijds de twee manuele bemonsteringsstations, wat de accuratesse van deze manuele bemonsterings- en analysemethode bevestigt, en anderzijds tussen deze twee manuele methoden en de automatische monitor.



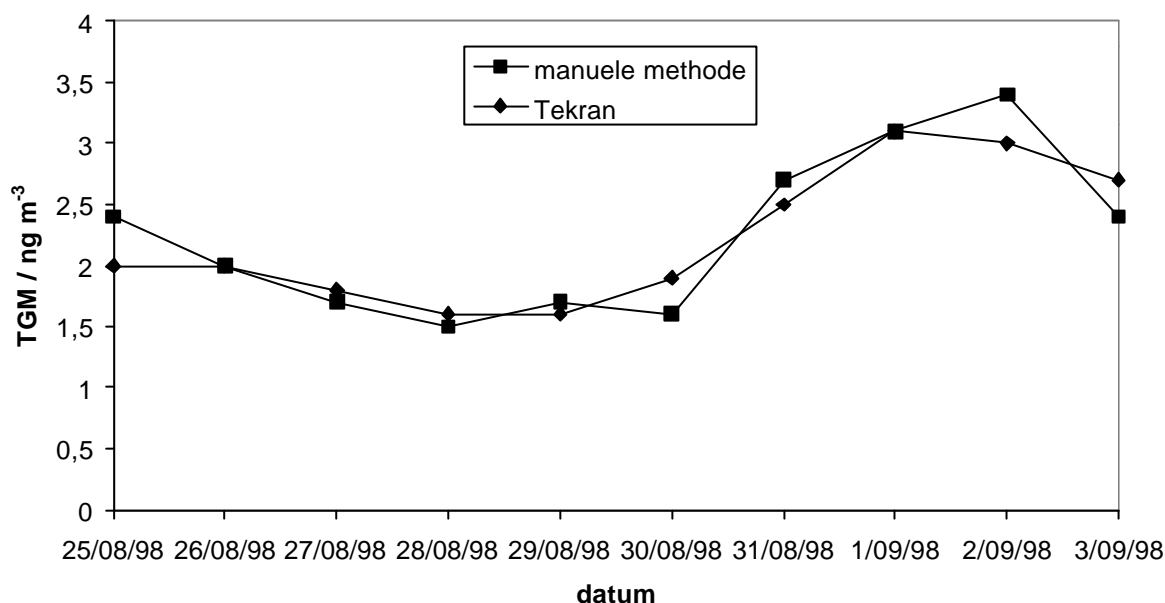
**Figuur 4.19.** Vergelijking tussen 2 manuele stations en automatische monitor Tekran.

Een verklaring voor de discrepantie tussen de manuele methode en de Tekran-monitor in het eerste deel van de eerste periode, is mogelijks het feit dat de Tekran-monitor nog niet volledig gestabiliseerd zou geweest zijn. In een interlaboratoriumstudie voor de bemonstering en analyse van atmosferische Hg-species, waarbij zowel een Tekran als een Gardis, evenals een manuele bemonsteringsmethode werden aangewend, werden ook voor TGM grotere verschillen waargenomen in de eerste dagen van een campagne [Munthe, 2001].

Ook in andere vergelijkende veldstudies werden verschillende methoden voor TGM vergeleken op verschillende locaties [Schroeder, 1995a,b; Ebinghaus, 1999]. In deze studies werden eveneens goede overeenkomsten verkregen tussen de verschillende bemonsterings-

en analysemethoden, waarbij verschillende manuele methodes vergeleken werden met automatische monitoren, zoals de Tekran- en de Gardis-monitoren.

Er werd voorzien om nogmaals gedurende een periode van 10 dagen (25/08/1998 tot 03/09/1998) simultaan te meten met één station, maar nu met de twee automatische monitoren, dus zowel met de Tekran als met de Gardis. Daar de Gardis al geruime tijd een foutmelding vertoonde en de constructeur het onderdeel niet ter plaatse kon herstellen, kwam de Gardis niet in aanmerking voor deze campagne en werd aldus ook hier één manueel station vergeleken met de Tekran automatische monitor. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Figuur 4.20. en opnieuw blijkt een uitstekende overeenkomst tussen de twee meettechnieken.



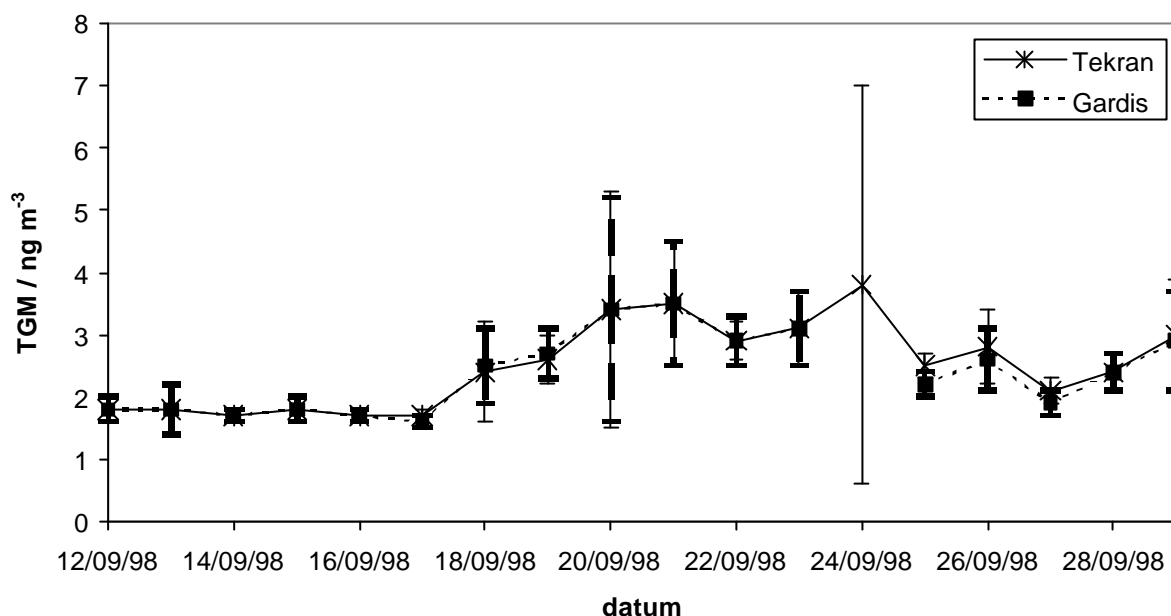
Figuur 4.20. Vergelijking tussen manuele methode en Tekran.

### 4.6.3. Meetcampagne INW-Gent: Tekran versus Gardis

In Gent werd simultaan gemeten met de 2 automatische monitoren gedurende 18 dagen (van 12/09/1998 tot 29/09/1998). De kwartiergemiddelden werden uitgemiddeld over 1 dag. Uit Figuur 4.21. blijkt de uitstekende overeenkomst tussen beide monitoren. De standaardafwijkingen zijn ook weergegeven in de figuur om een idee te geven over de concentratievariëaties gedurende de dag. De daggemiddelden varieerden zeer weinig (1,7 tot 3,8 ng m<sup>-3</sup>). Ook kortstondige pieken (15 min-waarden) traden nauwelijks op. Op 24/09/1998 werden gedurende één uur hogere waarden (8,0 tot 26,3 ng m<sup>-3</sup>) opgetekend met een maximum van 26,3 ng m<sup>-3</sup> over een periode van 15 minuten. Dit uit zich in de grote standaardafwijking voor die dag.

Uit beide meetcampagnes in Gent kan besloten worden dat de metingen van TGM in omgevingslucht met zowel de beide automatische monitoren, als met de manuele methode tot accurate resultaten leiden.

Een andere vergelijkende studie leverde eveneens analoge resultaten op tussen Tekran, Gardis en een manuele goudtrapmethode [Ebinghaus, 1999].



**Figuur 4.21.** Vergelijking tussen automatische monitoren Tekran en Gardis in Gent.

#### 4.6.4. Meetcampagne Tessenderlo

De automatische monitoren werden op 01/10/1998 geïnstalleerd in Dennenhof, Tessenderlo (X in Figuur 4.22.), in de onmiddellijke nabijheid van potentiële kwikemissiebronnen (zie Figuur 4.22.). Deze zijn van de Tessenderlo Groep – Tessenderlo Chemie (TC) en de Limburgse Vinyl Maatschappij (LVM) – en van Chevron Phillips Chemicals International N.V. (Phillips Petroleum, PP). TC produceert sulfaten, zoutzuur, NaOH, KOH, toluenderivaten, chloor, glycine en derivaten. LVM produceert monovinylchloride (MVC) en PVC. PP produceert organische zwavelverbindingen. Er werd simultaan met beide monitoren bemonsterd gedurende 18 dagen.



**Figuur 4.22.** Opstelling van de automatische monitoren ten opzichte van de bedrijven in Tesselierlo.

Om de detectie van eventueel hoge piekwaarden mogelijk te maken, werd de Gardis-monitor aangewend aan een gereduceerd aanzuigdebiet van  $0,63 \text{ L min}^{-1}$  met meetcycli van 15 minuten (900 s). Voor de analyse waren 202 s nodig, gedurende dewelke niet kon bemonsterd worden. Effectief werd dus 698 s bemonsterd per cyclus. Vermits de maximaal te verwerken hoeveelheid kwik voor deze monitor  $1000 \text{ pg}$  bedraagt, kon slechts een maximale concentratie van ongeveer  $135 \text{ ng m}^{-3}$  gemeten worden. Werd deze concentratie in de omgevingslucht gemiddeld over de cyclus overschreden, dan verscheen er een foutmelding, wat dus betekent dat het concentratiegemiddelde  $> 135 \text{ ng m}^{-3}$ . Dergelijke foutmeldingen werden op een aantal dagen geconstateerd, nl. op 02/10, 04/10, 05/10, 06/10, 08/10, 16/10 en op 19/10/1998.

De Tekran-monitor daarentegen registreerde zowel de hoge piekwaarden als de lage achtergrondwaarden bij een meetcyclus van 15 min. Alhoewel zelfs waarden boven  $500 \text{ ng m}^{-3}$  werden weergegeven, verscheen eveneens een waarschuwing dat de absorber overladen was bij de ingestelde parameters.

In principe kunnen voor de twee monitoren deze problemen vermeden worden door verlaging van de bemonsteringstijd, bijkomend voor de Tekran door verandering van de 'Full Scale Chart Mercury Concentration' en voor de Gardis door verlaging van het aanzuigdebiet. Nochtans leidt een verlaging van de monsternemingstijd tot 10 min en van het debiet tot  $0,2 \text{ L min}^{-1}$  bij de Gardis toch nog tot een maximaal meetbare concentratie van  $500 \text{ ng m}^{-3}$ . Verdere reductie van de monsternemingsduur leidt tot onaanvaardbare verliezen van meettijd (de

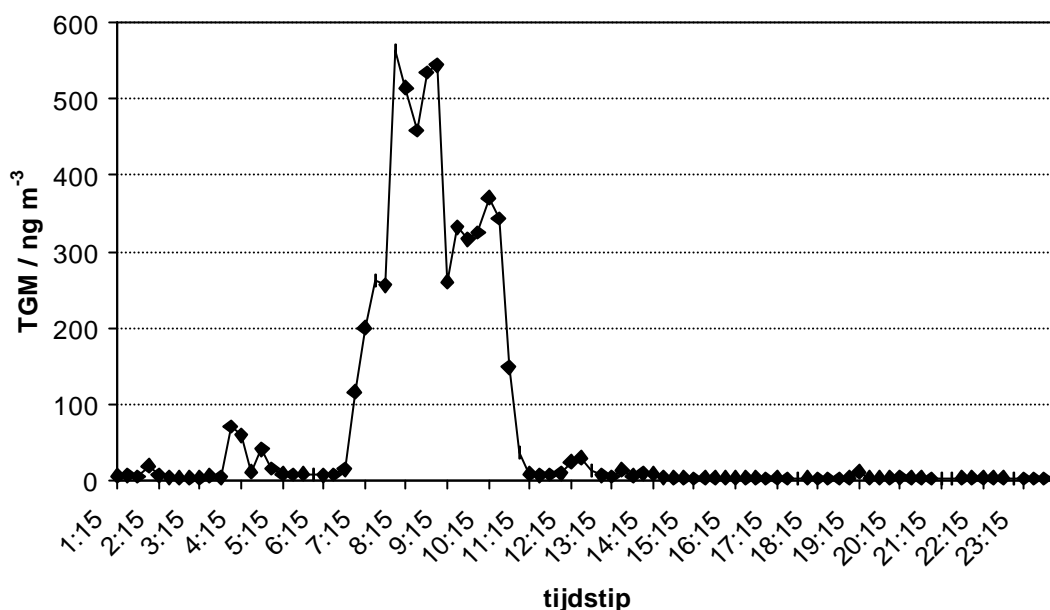
analyse vereist 202 s per cyclus). Korstondige concentratievariaties kunnen zo tot foutieve resultaten leiden. De resultaten van deze campagne zijn weergegeven in Tabel 4.20. Hierbij werden de kwartierwaarden uitgemiddeld over een dag.

**Tabel 4.20.** Vergelijking daggemiddelden tussen Tekran en Gardis in Tessenderlo.

Datum	Gemiddelde windrichting	Tekran		Gardis		aantal foutmeldingen	CODA conc. / ng m <sup>-3</sup>
		conc. / ng m <sup>-3</sup>	std. afw. / ng m <sup>-3</sup>	conc. / ng m <sup>-3</sup>	std. afw. / ng m <sup>-3</sup>		
02/10	NO	36,9	23,6	> 26,6	14,7	4	28,8
03/10	ONO	5,7	4,9	5,4	4,2		2,5
04/10	O	62,7	43,9	> 48,3	22,8	28	38,9
05/10	NO	25,6	28,1	> 20,5	18,5	4	18,7
06/10	NO	37,5	32,5	>31,8	24,4	1	14,5
07/10	ZO	4,8	5,1	4,3	3,2		2,6
08/10	ZO	19,5	29,0	> 15,2	13,9	1	17,2
09/10	Z	7,7	6,5	7,5	5,8		3,5
10/10	ZW	2,3	0,2	2,1	0,2		
11/10	ZW	2,3	0,6	2,0	0,4		1,7
12/10		1,9	0,1	1,7	0,2		2,4
13/10		2,9	1,4	2,6	1,1		5,1
14/10		2,0	0,3	1,9	0,4		1,8
15/10		3,8	2,5	3,3	2,0		2,3
16/10		61,9	134,3	> 28,1	46,4	14	61,7
17/10		2,2	0,2	1,8	0,2		2,7
18/10		2,1	0,4	1,7	0,4		0,4
19/10		23,9	60,4	> 17,2	38,7	6	22,3

Uit Tabel 4.20. blijkt dat soms hoge daggemiddelden gemeten worden (02/10, 04/10, 05/10, 06/10, 08/10 en 16/10/1998). Voor deze dagen kon uit de resultaten van de Gardis-monitor moeilijk een daggemiddelde berekend worden omdat een aantal foutmeldingen optraden, zodat deze berekende waarden een onderschatting zijn, en dus de werkelijke daggemiddelden hoger zijn, zoals aangegeven wordt door de Tekran. Voor het overige wordt een goede overeenkomst tussen beide monitoren gevonden. Tijdens de laatste 10 dagen van de meetperiode gaf de Gardis weliswaar 10 tot 20% lagere waarden. Een herkalibratie bij het einde van de periode zou correctie hiervoor mogelijk gemaakt hebben. Zoals vroeger gesteld, is voor de monitor wekelijkse manuele herkalibratie aan te raden om accurate resultaten te bekomen. Eveneens werden in de tabel gegevens van CODA (Centrum voor Onderzoek in Diergeneeskunde en Agrochemie, Tervuren) opgenomen ter vergelijking. Deze bemonsteringen werden uitgevoerd met een manueel station (zandabsorbers) en de resultaten hiervan vertonen dezelfde trend als de automatische monitoren, doch zijn lager. Vanaf 11/10 wordt een betere overeenkomst verkregen.

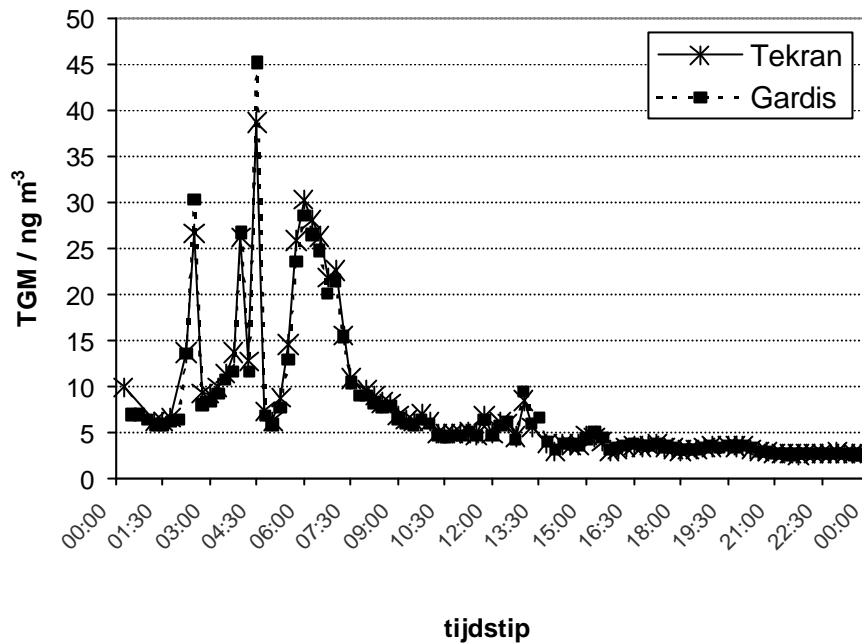
Uit de resultaten blijkt tevens dat soms in functie van de windrichting, kortstondige piekwaarden worden genoteerd. Ter illustratie is in Figuur 4.23., het concentratieverloop (15 min-waarden), bekomen met de Tekran op 16/10/1998, weergegeven.



**Figuur 4.23.** Concentratie aan gasvormig Hg (15 min-waarden) bekomen met Tekran op 16/10/1998.

Gedurende enkele uren komen er waarden voor van meer dan 200 ng m<sup>-3</sup> (met een aantal boven 500 ng m<sup>-3</sup>), alhoewel de meeste waarden lager zijn dan 10 ng m<sup>-3</sup>. Deze hoge waarden liggen niettemin nog steeds onder de norm voor Hg in buitenlucht die 1 µg m<sup>-3</sup> als jaargemiddelde bedraagt. Deze hoge concentraties zijn wel degelijk het gevolg van industriële activiteiten. Meer metingen in functie van een aantal weerparameters zouden hier een duidelijker beeld over kunnen scheppen. In ieder geval kunnen deze hoge concentraties in de omgevingslucht ook aanleiding geven tot hogere concentraties in bodem en water. Zoals in § 6.2.3. vermeld, heeft het slibmonster uit de Grote Beek van Tessenderlo ook een hoger Hg-gehalte dan dat uit andere rivieren in Vlaanderen, en overschrijdt zelfs de milieukwaliteitsnorm voor de bodem.

In Figuur 4.24. zijn de meetresultaten weergegeven van beide monitoren op 09/10/1998. Hieruit blijkt dat ook bij kortstondige concentratieschommelingen de twee monitoren goede overeenkomst vertonen (Tekran gedurende 15 min en Gardis gedurende 11,6 min).



**Figuur 4.24.** Vergelijking tussen Tekran en Gardis op 09/10/1998 in Tessenderlo.

In Vlaanderen worden Hg-metingen uitgevoerd sedert 1998 door het Centrum voor Onderzoek in Diergeneeskunde en Agrochemie (CODA) in opdracht van de VMM. Hierbij worden gemiddelde concentraties (jaargemiddelden) tussen 2 en 2,5 ng m<sup>-3</sup> gevonden in Tervuren, als representatief voor een residentieel gebied, tussen 5,8 en 7 ng m<sup>-3</sup> en tussen 15,7 en 21,5 ng m<sup>-3</sup> op twee verschillende locaties in Tessenderlo, waarbij deze laatste jaargemiddelden gemeten zijn op dezelfde bemonsteringsplaats als deze voor de campagne in dit werk.

## 4.7. Besluit

Dit experimenteel onderzoek heeft aangetoond dat het mogelijk is met de manuele bemonsterings- en analysemethode op vrij accurate en precieze wijze TGM te bepalen na een monsterneming van 24 uur (1,44 m<sup>3</sup> lucht). Het collectierendement van de goudgecoate silicagelabsorber is zeer hoog en de blancowaarden zijn voldoende laag en reproduceerbaar om correctie toe te laten. Het deeltjesvormig Hg kan bemonsterd worden op een kwartsvezelfilter, waarvan de blanco echter sterk bijdraagt tot het totaal gehalte aan TPM. De analyse op het labo kan zowel met CVAAS als met CVAFS gevoelig en precies uitgevoerd



worden. Er is geen significant verschil tussen de resultaten van de twee detectiemethoden. De instrumentele detectielimieten zijn laag t.o.v. de te bepalen hoeveelheden Hg.

Bij de veldtesten werd tenslotte een goede overeenkomst met de resultaten van de automatische monitoren verkregen.

Uit deze studie is gebleken dat beide monitoren automatisch en onafhankelijk kunnen functioneren. Door de aanwezigheid van 2 goudabsorbers in de Tekran-monitor kan ononderbroken op een semi-continue wijze bemonsterd worden. Dit kan echter niet met de Gardis-monitor, die na elke bemonstering 4 minuten vereist voor de analyse. De gevoeligheid en de detectielimiet volstaan ruimschoots voor de bepaling van kwikgehalten in achtergrondstations. De Tekran-monitor voert automatisch op in te stellen tijdstippen een herkalibratie uit met behulp van een ingebouwd permeatiesysteem. De Gardis vereist echter een manuele herkalibratie om de 2 weken wegens de onstabiele gevoeligheid (kalibratieconstante). De uitgevoerde veldtesten, simultaan met 24 uur-bemonstering van de manuele methode, hebben aangetoond dat beide toestellen echter accurate resultaten opleveren.

De Gardis is door zijn draagbaarheid en korte opwarmingstijd bijzonder geschikt om occasioneel snelle kwikmetingen uit te voeren. Door de geringe robuustheid, onstabiele gevoeligheid gekoppeld aan de afwezigheid van een automatische herkalibratie en de afwezigheid van een interne debietmeter of mass flow controller, is het toestel minder betrouwbaar om routinematige analyses uit te voeren. Het toestel vertoont ook beperkingen bij de detectie van hoge concentraties en doordat na elke meting bemonsteringstijd verloren gaat voor de analyse, kan het eventueel kortstondige piekconcentraties niet registreren.

De Tekran is niet draagbaar, vereist de aanwezigheid van gasflessen voor de werking en is complexer om te bedienen, maar biedt dan ook meer mogelijkheden. Dit toestel is bijzonder geschikt om routinematig te meten, daar het ononderbroken semi-continue metingen toelaat, die betrouwbaar en accuraat zijn, mede door de automatische herkalibratie, waardoor het gedurende lange perioden zonder toezicht kan werken.

## Referenties

**[Berg, 2001]**

T. Berg, J. Bartnicki, J. Munthe, H. Lattila, J. Hrehoruk, A. Mazur, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 2569

**[Bloom, 1988]**

N. Bloom, W. Fitzgerald, *Anal. Chim. Acta*, 1988, **208**, 151

**[Bloom, 1989]**

N. Bloom, C. Watras, *Sci. Total Environ.*, 1989, **87/88**, 199

**[Brosset, 1995]**

C. Brosset, E. Lord, *Water, Air, Soil Pollution*, 1995, **82**, 739

**[Dumarey, 1984]**

R. Dumarey, Doctoraatsthesis: *De bepaling van kwik in luchtmonster met behulp van koude damp-atoomabsorptiespectrometrie*, Universiteit Gent, 1984

**[Ebinghaus, 1999]**

R. Ebinghaus, S. Jennings, W. Schroeder, T. Berg, T. Donaghy, J. Guentzel, C. Kenny, H. Kock, K. Kvietkus, W. Landing, J. Munthe, E. Prestbo, D. Schneeberger, F. Slemr, J. Sommar, A. Urba, D. Wallschläger, Z. Xiao, *Atmos. Environ.*, 1999, **33**, 3063

**[Ebinghaus, 2001]**

R. Ebinghaus, H. Kock, S. Schmolke, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2001, **371**, 806

**[Feng, 2000]**

X. Feng, J. Sommar, K. Gådfeldt, O. Lindqvist, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2000, **366**, 423

**[Ferm, 1986]**

M. Ferm, *Atmos. Environ.*, 1986, **20**, 1193

**[Gardis, 1995]**

Gardis, *Atomic Absorption Mercury Vapor Analyzer GARDIS-1A, Short Technical Description*, Vilnius, Litouwen, 1995

**[Keeler, 1995]**

G. Keeler, G. Glinsorn, N. Pirrone, *Water, Air, Soil Pollution*, 1995, **80**, 159

**[Kvietkus, 1995]**

K. Kvietkus, Z. Xiao, O. Lindqvist, *Water, Air, Soil Pollution*, 1995, **80**, 1209

**[Landis, 2002]**

M. Landis, R. Stevens, F. Schaedlich, E. Prestbo, *Environ. Sci. Techn.*, 2002, **36**, 3000

**[Larjava, 1992]**

K. Larjava, T. Laitinen, T. Vahlman, S. Artmann, V. Siemens, J. Broekaert, D. Klockow, *Int. J. Anal. Chem.*, 1992, **149**, 73

**[Lee, 2002]**

Y. Lee, I. Wängberg, J. Munthe, *Sci. Total Environ.*, 2002

**[LIB, 1976]**

Verein Deutscher Ingenieure, *Messen der Massenkonzentration von Partikeln in der Außenluft; LIB-Filterverfahren*, VDI Verlag GmbH Düsseldorf, 1976, VDI 2463-Blatt 4

**[Lindberg, 1998]**

S. Lindberg, W. Stratton, *Environ. Sci. Techn.*, 1998, **32**, 49

**[Lu, 1998]**

J. Lu, W. Schroeder, T. Berg, J. Munthe, D. Schneeberger, F. Schaedlich, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 2403

**[Lu, 1999]**

J. Lu, W. Schroeder, *Talanta*, 1999, **49**, 15

**[Lynam, 2002]**

M. Lynam, G. Keeler, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **374**, 1009

**[Marlière, 1999]**

F. Marlière, *Méthodologie de prélèvement et d'analyse du mercure dans l'air ambiant*, F. Marlière, J. Desbonnet, L. Meunier, P. Ochipinti, Inéris, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, France, 1999

**[Munthe, 1991]**

J. Munthe, Z. Xiao, W. Schroeder, O. Lindqvist, *Atmos. Environ.*, 1991, **24A**, 2271

**[Munthe, 2001]**

J. Munthe, I. Wängberg, N. Pirrone, Å. Iverfeldt, R. Ferrara, R. Ebinghaus, X. Feng, K. Gådfeldt, G. Keeler, E. Lanzillotta, S. Lindberg, J. Lu, Y. Mamane, E. Prestbo, S. Schmolke, W. Schroeder, J. Sommar, F. Sprovieri, R. Stevens, W. Stratton, G. Tuncel, A. Urba, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 3007

**[Petersen, 1995]**

G. Petersen, Å. Iverfeldt, J. Munthe, *Atmos. Environ.*, 1995, **29**, 47

**[Schroeder, 1995a]**

W. Schroeder, G. Keeler, H. Kock, P. Roussel, D. Schneeberger, F. Schaedlich, *Water, Air, Soil Pollution*, 1995, **80**, 611

**[Schroeder, 1995b]**

W. Schroeder, C. Lamborg, D. Schneeberger, W. Fitzgerald, B. Srivastava, In: R. Wilken, U. Förstner, A. Knöchel (Eds.), *Proceedings of the 10th International Conference on Heavy Metals in the Environment*, 18-22 september 1995, Hamburg, Duitsland, vol. 2, pp. 57-60, 1995

**[Schroeder, 1998]**

W. Schroeder, J. Munthe, *Atmos. Environ.*, 1998, **32**, 809

**[Sommar, 1999]**

J. Sommar, X. Feng, K. Gådfeldt, O. Lindqvist, *J. Environ. Monitor*, 1999, **1**, 435

**[Stevens, 1978]**

R. Stevens, T. Dzubay, G. Russwurm, D. Rickel, *Atmos. Environ.*, 1978, **12**, 55

**[Stratton, 1995]**

W. Stratton, S. Lindberg, *Water, Air, Soil Pollution*, 1995, **80**, 1269

**[Tekran, 1997]**

Tekran Inc., *Model 2537A Mercury Vapour Analyzer User Manual*, Toronto, Canada, augustus 1997

**[Urba, 1995]**

A. Urba, K. Kvietskus, J. Sakalys, Z. Xiao, O. Lindqvist, *Water, Air, Soil Pollution*, 1995, **80**, 1305

**[Winefordner, 1983]**

J.D. Winefordner, G.L. Long, *Anal. Chem.*, 1983, **55**, 7

**[Xiao, 1997]**

Z. Xiao, J. Sommar, S. Wei, O. Lindqvist, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1997, **358**, 386



---

## **5. Hg-bepaling in biologische en milieumonsters met CVAAS en CVAFS**

---



## 5.1. Inleiding

Na de bepaling van Hg in omgevingslucht werd het gebruik van koude damp atoomabsorptie- en atoomfluorescentiespectrometrie verder uitgebreid naar een aantal andere toepassingen, zoals naar de totale Hg-bepaling in biologische en milieumonsters. Zoals eerder vermeld, zit het belang van de bepaling van Hg in biologische monsters zoals vis, in het feit dat Hg doorheen de voedselketen voornamelijk bioaccumuleert als toxische MeHg-verbinding. Milieumonsters zoals sedimenten zijn dan weer belangrijk doordat deze, lang nadat het Hg afgezet werd, Hg kunnen vrijstellen naar water toe, waardoor de impact van de verontreiniging veel langduriger is dan men zou vermoeden.

CVAAS is de meest gebruikte techniek voor de bepaling van totaal Hg in een grote verscheidenheid aan monsters [Biester, 1997; Nguyen, 1998; Rio-Segade, 1999; Perring, 2001] alhoewel CVAFS steeds meer gebruikt wordt [Vermeir, 1991; Rahman, 2000]. Voorafgaand aan de detectie, dienen de monsters eerst gedestruëerd te worden. Dit kan gebeuren door pyrolyse of zure digestie. De pyrolysemethode is efficiënt en heel snel, niettemin kunnen pyrolyseproducten interfereren tijdens de meting. Om het probleem van interferentie te voorkomen werden een aantal methoden ontwikkeld, waaronder het sturen van de pyrolyseproducten door zuurstofrijke substraten zoals koperoxide of mangaandioxide bij verhoogde temperatuur. De katalytische oxidatie van de gassen bij 500-800 °C in de aanwezigheid van zilverwol wordt echter het meest aangewend [Dumarey, 1984]. Tegenwoordig zijn ook commerciële pyrolyse-eenheden verkrijgbaar [Salvato, 1996; Costley, 2000; Bin, 2001]. De pyrolysemethode is echter niet bruikbaar voor biologische monsters en milieumonsters met een hoog gehalte aan organisch materiaal. Deze dienen eerst in oplossing gebracht te worden en hiervoor wordt vooral zure digestie toegepast. Dit kan gebeuren bij atmosferische of bij verhoogde druk, gebruikmakend van respectievelijk open of gesloten vaten [Schnitzer, 1995; van Delft, 1988; Chiou, 2001]. Methoden met gesloten vaten genieten de voorkeur, daar het risico op verliezen vermeden wordt. Destructie met behulp van een microgolfoven is algemeen aanvaard als een snelle methode voor monsterdecompositie in anorganische analyse [Navarro, 1992; Bortoli, 1995; Perring, 2001]. Voor de destructie van zowel biologische als milieumonsters werden een grote verscheidenheid aan sterke zuren (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>) en oxidantia (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) aanbevolen en gebruikt [Schnitzer, 1992; Nguyen, 1998; Río-Segade, 1999; Rahman, 2000], omdat de omzetting van alle organokwikverbindingen naar anorganisch Hg dient te gebeuren vóór de reductie tot elementair Hg.

In dit werk worden de biologische monsters en milieumonsters aan een zure destructie in een microgolfoven onderworpen, met een combinatie van HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> respectievelijk

$\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ , waarna het kwik wordt vrijgesteld met behulp van de reductie-aëratietechniek. Hierbij wordt het Hg gereduceerd door tinchloride en door doorborreling met Ar-gas uit de oplossing verwijderd en gecollecteerd op een goudabsorber. Vervolgens wordt het kwik vrijgesteld door tweetrapsdesorptie en naar de spectrometers geleid. Het kwik uit de milieumonsters met laag organisch gehalte kan ook worden vrijgesteld met behulp van pyrolyse en zuiveringstrap, zoals ook gebruikt werd voor het Hg geassocieerd met aërosolen in de lucht. Dit werk is vooral gebaseerd op het werk van Vermeir [Vermeir, 1995], die reeds tal van verschillende biologische en milieumonsters geanalyseerd heeft voor de bepaling van Hg met CVAAS en CVAFS. In dit werk worden echter andere destructiemethoden en apparatuur gebruikt en zijn AAS en AFS met elkaar on line verbonden, wat het ideaal maakt om deze twee analysetechnieken met elkaar te vergelijken, omdat voor eenzelfde monster, onder dezelfde omstandigheden, via beide spectrometers een resultaat verkregen wordt. De resultaten verkregen met de reductie-aëratietechniek zullen vergeleken worden met deze bekomen via pyrolyse. De methodes werden toegepast op een grote verscheidenheid aan referentiematerialen om de accuratesse van de metingen te staven.

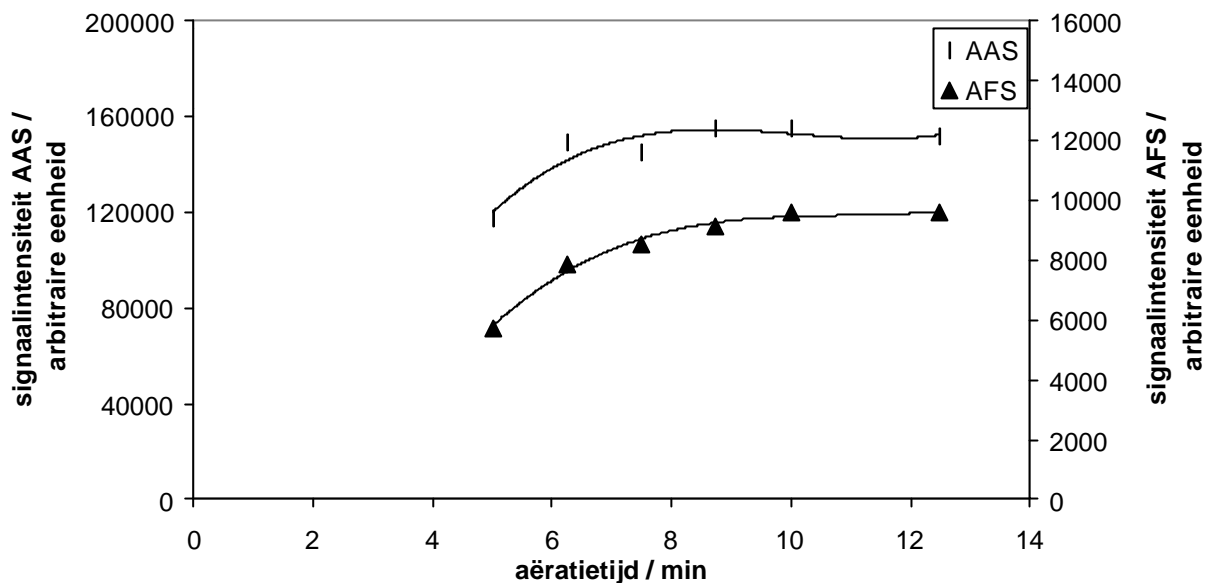
## 5.2. Optimalisatie instrumentele parameters

Voor de pyrolyse werd het gasdebiet reeds geoptimaliseerd voor de Hg-bepaling in aërosolen uit omgevingslucht (zie § 4.3.1.3.). Dit gasdebiet ( $300 \text{ mL min}^{-1}$ ) werd ook hier aangewend.

### 5.2.1. Optimalisatie aëratietijd

De invloed van de aëratietijd op de signaalintensiteit werd nagegaan door gedurende verschillende tijdspannes een oplossing te aëren bestaande uit 10 mL Hg-standaard, 1 mL  $\text{SnCl}_2$  ( $300 \text{ g L}^{-1}$ ) en 50  $\mu\text{L}$  tributylfosfaat (TBP) als antischuimmiddel en dit bij een vast gasdebiet van  $75 \text{ mL min}^{-1}$ , waarna het vrijgestelde Hg gecollecteerd werd op een goudabsorber en via tweetrapsdesorptie gedetecteerd werd door CVAAS en CVAFS. De resultaten ervan zijn voorgesteld in Figuur 5.1. De volle lijnen geven slechts een indicatie van de geobserveerde trend. Er wordt een maximum signaalintensiteit verkregen na een aëratietijd van 10 min voor zowel CVAAS en CVAFS. Deze aëratietijd werd dan ook in alle verdere experimenten gehanteerd en dit met een Ar-gasdebiet van  $75 \text{ mL min}^{-1}$ . Dit gasdebiet werd voor de aëratie niet geoptimaliseerd daar dit tevens wordt gebruikt voor de tweetrapsdesorptie en het voor dat doeleinde reeds geoptimaliseerd was.





Figuur 5.1. Invloed van de aëratietijd op de signaalintensiteiten van AAS en AFS.

## 5.3. Monstervoorbereiding

### 5.3.1. Inleiding

De monstervoorbereiding hangt af van de aangewende methode voor vrijstelling van Hg. Homogenisatie van de gecertificeerde referentiematerialen gebeurt door schudden van het monster gedurende enkele minuten, waarna een submonster van de originele fles genomen kan worden, waarmee dan verder gewerkt wordt. Voor de pyrolysemethode is dit de enige noodzakelijke voorbereiding. Voor de reductie-aeratietechniek dienen de monsters opgelost te worden. Dit vraagt tijd en brengt risico's op contaminatie en verliezen met zich mee. Er werden echter zoveel mogelijk voorzorgsmaatregelen getroffen om dit tot een minimum te herleiden. Alle aangewend labomateriaal werd met 10-maal verdund aqua regia (HCl/HNO<sub>3</sub>; 3:1) gereinigd.

## 5.3.2. *Microgolfdestructie*

### 5.3.2.1. **Instrumentatie**

[Milestone, 1995]

Het aangewende microgolf destructiesysteem, de MLS-1200 MEGA (Milestone, VS), is voorzien van MDR-(microgolfdestructierotors)technologie met TFM-(tetrafluormethaxil)vaten. De vaatjes worden in een behuizing geplaatst, waarin ze ook dichtgeschroefd worden en waarna ze in een rotor kunnen geplaatst worden. Ze zijn ook voorzien van een drukventiel, zodanig dat bij te hoge druk in de vaatjes, gas kan vrijkomen, waardoor de druk vermindert.

### 5.3.2.2. **Microgolfdestructieprogramma**

Door middel van een aangepast programma kunnen de monsters volledig opgelost worden. De programma's werden overgenomen uit de handleiding van het microgolfdestructiesysteem en werden niet meer aangepast, daar deze gunstig bevonden werden voor de desbetreffende materialen [Milestone, 1996].

#### 5.3.2.2.1. *Biologische monsters*

Voor de biologische materialen werd een hoeveelheid van 0,5 g afgewogen in elk vaatje, vervolgens werden 6 mL 14 M HNO<sub>3</sub> en 1 mL 10 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> toegevoegd, waarna de monsters onderworpen werden aan onderstaand microgolfvondestructieprogramma (Tabel 5.1.). Na koeling werden de oplossingen overgebracht in maatkolven en aangelengd tot het benodigde volume met milli-Q water.

**Tabel 5.1.** Microgolfdestructieprogramma voor biologische materialen.

<b>Stap</b>	<b>Tijdsduur (min)</b>	<b>Vermogen (W)</b>
1	1	250
2	1	0
3	5	250
4	5	400
5	5	650
ventileren	5	0

### 5.3.2.2. Milieumonsters

Voor de zure destructie van de milieumonsters werd een ander programma aangewend. Hiertoe werd rechtstreeks 0,25 g monster afgewogen in elk vaatje, vervolgens werden 5 mL 14 M HNO<sub>3</sub> en 1 mL 12 M HClO<sub>4</sub> toegevoegd alvorens onderstaand programma te starten (zie Tabel 5.2.).

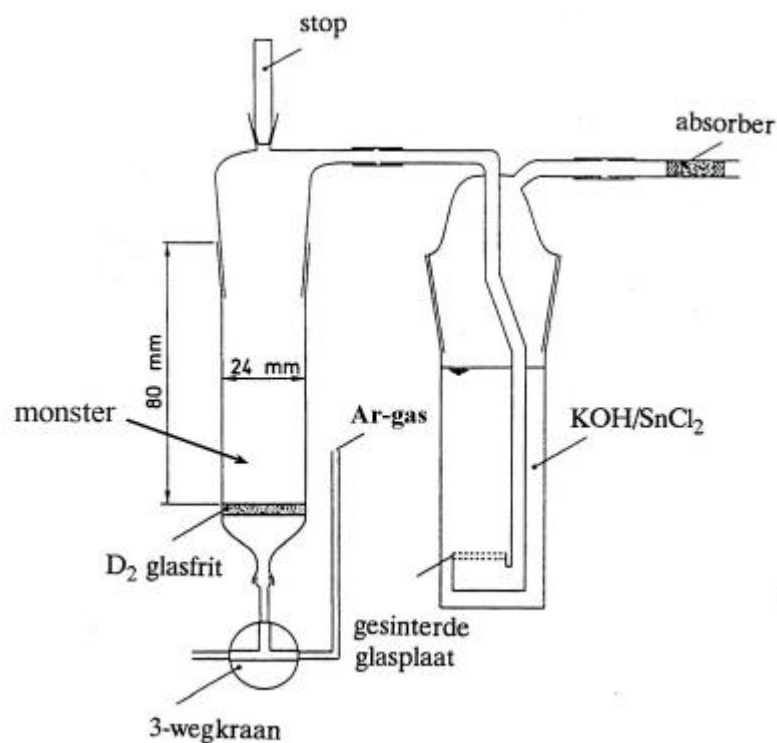
Tabel 5.2. Microgolfdestructieprogramma voor milieumonsters.

Stap	Tijdsduur (min)	Vermogen (W)
1	5	250
2	5	500
3	5	650
4	10	350
ventileren	5	0

## 5.4. Analyseprocédé

### 5.4.1. Reductie-aëratietechniek

In Figuur 5.2. wordt de reductie-aëratiecel met basetrap weergegeven.



Figuur 5.2. Reductie-aëratiecel met basetrap.

Voor de vrijstelling van Hg uit de opgeloste monsters worden 10 mL monsteroplossing, vervolgens 50 µL tributylfosfaat (TBP) en uiteindelijk 1 mL van een 30% SnCl<sub>2</sub>-oplossing in de aëratiecel gebracht, waarna de oplossing gedurende 10 minuten geaëreerd wordt met Ar-gas. Het gas wordt geleid door een 50 mL oplossing die SnCl<sub>2</sub> in KOH bevat (om zure aerosolen te neutraliseren en te vermijden dat het elementair Hg erin geabsorbeerd zou worden), waarna het vrijgestelde Hg geabsorbeerd wordt op een goudgecoate silicagelabsorber. Vervolgens wordt het Hg via tweetrapdesorptie naar de spectrometer geleid en gedetecteerd.

### **5.4.2. Pyrolysetechniek**

Bij deze techniek wordt 10 mg vast monster afgewogen op een vooraf gegloeide kwartsvezelfilter (dezelfde als gebruikt voor de collectie van deeltjesvormig Hg in omgevingslucht, zie § 4.2.1.2. en § 4.2.2.3.) en volgens hetzelfde procédé vrijgesteld en gecollecteerd op een goudabsorber.

### **5.4.3. Kalibratie**

Voor beide technieken werd de injectiemethode met verzadigde kwikdamp aangewend als kalibratiemethode (zie § 3.2.6.1.).

## **5.5. Resultaten**

### **5.5.1. Detectielimieten**

De detectielimieten, gedefinieerd als de Hg-concentratie of -hoeveelheid corresponderend met driemaal de standaardafwijking op 10 opeenvolgende blancometingen, bekomen voor de pyrolyse- en microgolfdestructie-reductie-aëratietechnieken, zijn samengevat in Tabel 5.3.

De detectielimieten voor AFS zijn beter dan deze bekomen voor AAS. De absolute detectielimieten voor de pyrolysetechniek zijn lager dan deze voor de microgolfdestructie-reductie-aëratie, door de afwezigheid van een monstervoorbereiding. Door solventen worden hogere blanco's geïntroduceerd. De relatieve detectielimieten zijn echter hoger door de veel lagere monsterhoeveelheden die gebruikt worden bij de pyrolysetechniek. Deze detectielimieten zijn ruimschoots voldoende voor de beoogde toepassingen.

**Tabel 5.3.** Detectielimieten bekomen voor pyrolyse- en microgolfdestructie-reductie-aëratieprocédé.

	Pyrolyseprocédé		Microgolfdestructie-reductie-aëratieprocédé			
	Absolute DL / ng	Voor 10 mg monster / $\mu\text{g kg}^{-1}$	Milieumonsters		Biologische monsters	
			Absolute DL / ng	Voor 250 mg monster / $\mu\text{g kg}^{-1}$	Absolute DL / ng	Voor 500 mg monster / $\mu\text{g kg}^{-1}$
<b>AAS</b>	0,035	3,5	0,34	1,4	0,37	0,75
<b>AFS</b>	0,016	1,6	0,14	0,6	0,20	0,40

### 5.5.2. Gecertificeerde referentiematerialen

Om de accuratesse van de methoden na te gaan, werden de geoptimaliseerde procédés toegepast op een grote verscheidenheid aan gecertificeerde referentiematerialen. De resultaten zijn voorgesteld in Tabellen 5.4. en 5.5. en werden voor vochtgehalte gecorrigeerd.

**Tabel 5.4.** Analyseresultaten voor gecertificeerde milieureferentiematerialen [Melaku, 2003].

Monster	Resultaten $\pm$ 95% c.i. / $\text{mg kg}^{-1}$ (d.w.)				Gecertificeerde waarde
	Pyrolyse		Microgolfdestructie- reductie-aëratie		
	CVAAS	CVAFS	CVAAS	CVAFS	
BCR CRM 143 Sewage sludge amended soil	3,71 $\pm$ 0,25 RSD = 8,7% (n = 9)	3,74 $\pm$ 0,37 RSD = 14% (n = 10)	3,86 $\pm$ 0,37 RSD = 3,9% (n = 3)	3,88 $\pm$ 0,41 RSD = 4,3% (n = 3)	3,92 $\pm$ 0,23
BCR CRM 142R Light sandy soil	0,071 $\pm$ 0,008 <sup>1</sup> RSD = 9,1% (n = 5) <sup>1</sup>	0,069 $\pm$ 0,008 <sup>1</sup> RSD = 9,1% (n = 5) <sup>1</sup>	0,056 $\pm$ 0,005 RSD = 6,5% (n = 4)	0,054 $\pm$ 0,004 RSD = 4,3% (n = 4)	0,067 $\pm$ 0,011
BCR CRM 320 River sediment	1,04 $\pm$ 0,14 RSD = 18% (n = 10)	1,07 $\pm$ 0,15 RSD = 19% (n = 10)	0,95 $\pm$ 0,06 RSD = 5,2% (n = 5)	0,95 $\pm$ 0,05 RSD = 4,2% (n = 5)	1,03 $\pm$ 0,16
BCR CRM 277 Estuarine sediment	1,81 $\pm$ 0,04 RSD = 5,1% (n = 19)	1,78 $\pm$ 0,08 RSD = 9,4% (n = 20)	-	-	1,77 $\pm$ 0,06
BCR CRM 280 Lake sediment	0,715 $\pm$ 0,006 RSD = 1,1% (n = 10)	0,688 $\pm$ 0,017 RSD = 3,4% (n = 10)	-	-	0,670 $\pm$ 0,019
BCR CRM 146 Sewage sludge of mainly industrial origin	-	-	10,81 $\pm$ 0,06 <sup>1</sup> RSD = 0,41% (n = 5) <sup>1</sup>	9,53 $\pm$ 0,15 <sup>1</sup> RSD = 1,3% (n = 5) <sup>1</sup>	9,49 $\pm$ 0,76
			10,66 $\pm$ 0,06 <sup>2</sup> RSD = 0,47% (n = 5) <sup>2</sup>	8,66 $\pm$ 0,25 <sup>2</sup> RSD = 2,4% (n = 5) <sup>2</sup>	

<sup>1</sup> gemeten op dag 1; <sup>2</sup> gemeten op dag 2

De pyrolysetechniek werd enkel op milieumonsters met een laag gehalte aan organisch materiaal toegepast. Materialen met een hoog gehalte aan organisch materiaal zoals slib en biologische monsters, werden geanalyseerd na microgolfdestructie-reductie-aëratie.

De resultaten voor de pyrolyse zijn voor alle monsters, met uitzondering van één voor AAS (BCR CRM 280), in goede overeenstemming met de overeenkomstige gecertificeerde waarden. Dit wil zeggen dat de zuiveringstrap voor de pyrolysemethode efficiënt werkt om eventueel interfererende verbindingen te collecteren en dat kalibratie door injectie met verzadigde kwikdamp, geleid door de zuiveringstrap, inderdaad kan corrigeren voor eventuele Hg-verliezen. Het gehalte aan organisch materiaal zal vermoedelijk te hoog geweest zijn in het éne monster, waarvoor het resultaat van AAS significant verschillend is, om volledig door de zuiveringstrap weerhouden te worden, waardoor voor AAS, dat meer onderhevig is aan interferenties dan AFS, positieve interferenties optraden.

**Tabel 5.5.** Analyseresultaten voor gecertificeerde biologische referentiematerialen [Melaku, 2003].

Monster	Resultaten $\pm$ 95% c.i. / mg kg <sup>-1</sup> (d.w.)		Gecertificeerde waarde
	Microgolfdestructie-reductie-aëratie		
	CVAAS	CVAFS	
DOLT-2 (Dogfish liver)	2,12 $\pm$ 0,07 <sup>1</sup>	2,29 $\pm$ 0,34 <sup>1</sup>	2,14 $\pm$ 0,28
	RSD = 3,2% (n = 6) <sup>1</sup>	RSD = 14% (n = 6) <sup>1</sup>	
	2,07 $\pm$ 0,04 <sup>2</sup>	2,04 $\pm$ 0,09 <sup>2</sup>	
	RSD = 1,9% (n = 6) <sup>2</sup>	RSD = 4,4% (n = 6) <sup>2</sup>	
TORT-2 (Lobster Hepatopancreas)	0,27 $\pm$ 0,03 <sup>1</sup>	0,28 $\pm$ 0,03 <sup>1</sup>	0,27 $\pm$ 0,06
	RSD = 14% (n = 9) <sup>1</sup>	RSD = 13% (n = 9) <sup>1</sup>	
	0,282 $\pm$ 0,006 <sup>2</sup>	0,281 $\pm$ 0,009 <sup>2</sup>	
	RSD = 1,6% (n = 5) <sup>2</sup>	RSD = 2,6% (n = 5) <sup>2</sup>	

<sup>1</sup> gemeten op dag 1; <sup>2</sup> gemeten op dag 2

De resultaten voor de reductie-aëratiemethode zijn voor alle monsters in goede overeenstemming met de gecertificeerde waarden. De zuurmengsels HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> voor de biologische monsters en HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub> voor de milieumonsters in combinatie met een geschikt microgolfdestructieprogramma zijn efficiënt om al het organisch Hg om te zetten in anorganisch Hg en de monsters volledig op te lossen zonder Hg-verliezen. Dit is in tegenstelling met bevindingen door Nguyen et al., die een slechte opbrengst vonden voor het mengsel HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ze gebruikten echter een veel lager microgolffermogen [Nguyen, 1998]. Ook voor de reductie-aëratietechniek is injectie met verzadigde kwikdamp een uitstekende kalibratiemethode. Daaruit kan afgeleid worden dat het Hg volledig gereduceerd en uit de oplossing verwijderd wordt door aëratie, dat geen Hg-verliezen door de basetrap zijn waar te

nemen en dat het geaëreerd Hg efficiënt op de goudabsorber geïncubeerd wordt, m.a.w. dat de basetrapp er effectief in slaagt om de zure aerosolen te collecteren, zodat het oppervlak van het goudgecoat silicagel niet aangetast wordt.

De precisies voor CVAAS en CVAFS zijn vergelijkbaar. Wanneer de precisies van de pyrolyse en microgolfdestructie-reductie-aëratietechniek met elkaar vergeleken worden, wordt voor deze laatste techniek een betere precisie verkregen, die in de meeste gevallen lager is dan 5%. De hogere RSD-waarden verkregen bij de pyrolysetechniek, variërend tussen 1 en 23%, zijn vermoedelijk vooral te wijten aan de inhomogeniteit van het monster. Voor de pyrolysemethode worden slechts hoeveelheden van 10 mg monster genomen, terwijl de homogeniteit voor de gecertificeerde referentiematerialen slechts gewaarborgd wordt vanaf monsterhoeveelheden van 100 mg of meer. Voor de microgolfdestructiemethode worden hoeveelheden van 250 en 500 mg gebruikt, wat resulteert in een betere precisie.

Niettemin is de analyse voor Hg met de pyrolysetechniek een zeer snelle methode, die toelaat om een groot aantal metingen uit te voeren [Bin, 2001]. Daarbij komt nog dat het risico op contaminatie vermeden wordt, doordat geen monstervoorbereiding, noch tijdrovende derivatisatie nodig is.

### **5.5.3. Reële monsters**

#### **5.5.3.1. Slibmonster**

Een reëel slibmonster werd verkregen van het LISEC (Limburgs Studiecentrum voor Ecologie en Bosbouw). Dit werd in een diepvries (bij  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) bewaard tot analyse. Voor de monstervoorbereiding werd het monster ontdooid en overnacht gedroogd bij  $40\text{-}45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , waarna het verpulverd werd in een mortier en gezeefd werd, met behoud van de fractie met korrelgrootte kleiner dan  $100\text{ }\mu\text{m}$ .

De geoptimaliseerde methode werd toegepast voor de analyse van het reële slibmonster, daarbij het procédé volgend zoals reeds beschreven voor de referentiematerialen van milieu-oorsprong. Daar er veel organisch materiaal aanwezig was in het monster werd enkel de microgolfdestructie-reductie-aëratietechniek toegepast. De resultaten zijn voorgesteld in Tabel 5.6. De resultaten bekomen met CVAAS en CVAFS zijn in goede overeenstemming met elkaar.

**Tabel 5.6.** Analyseresultaten voor een reëel slibmonster via de microgolfdestructie-reductie-aëratietechniek.

Monster	Resultaten $\pm$ 95% c.i. / mg kg <sup>-1</sup> (d.w.)	
	CVAAS	CVAFS
slib wasstraat (LISEC)	8,66 $\pm$ 0,44	8,41 $\pm$ 0,65
	RSD = 4,8% (n = 6)	RSD = 7,4% (n = 6)

### 5.5.3.2. Zoetwatervismonsters

Reële natte zoetwatervismonsters afkomstig van Canada werden geanalyseerd (zie ook § 7.3.4.1.). Hiertoe werden de monsters eerst gehomogeniseerd door middel van een dismembrator, waarna ze onderworpen werden aan het microgolfdestructieprogramma als voor de droge biologische referentiematerialen (zie Tabel 5.1.). De resultaten zijn weergegeven in Tabel 5.7. De referentiewaarde werd bekomen door een interlaboratoriumtest [Burns-Flett, 2001].

De resultaten bekomen met CVAAS en CVAFS zijn in goede overeenstemming met elkaar en met de referentiewaarde. Zoals verwacht voor reële monsters, en zeker voor natte, is de precisie minder goed dan voor de biologische referentiematerialen.

**Tabel 5.7.** Analyseresultaten voor reële zoetwatervismonsters via de microgolfdestructie-reductie-aëratietechniek.

Monster	Resultaten $\pm$ 95% c.i. / mg kg <sup>-1</sup> (w.w.)		Referentiewaarde
	Microgolfdestructiereductie-aëratie		
	CVAAS	CVAFS	
M1	0,240 $\pm$ 0,046	0,229 $\pm$ 0,045	0,205 $\pm$ 0,025
	RSD = 15% (n = 5)	RSD = 15% (n = 5)	
M12	1,194 $\pm$ 0,221	1,165 $\pm$ 0,207	1,330 $\pm$ 0,195
	RSD = 7,4% (n = 3)	RSD = 7,1% (n = 3)	

## 5.6. Besluit

De pyrolysetechniek is een accurate en snelle techniek voor de bepaling van Hg in milieumonsters met laag organisch gehalte. Potentiële interfererende pyrolyseproducten worden efficiënt in de zuiveringstrap gehouden. Het is echter niet mogelijk om monsters met een hoog organisch gehalte te analyseren, zoals slib- en biologische monsters, wegens



interferenties. Hiervoor is de microgolfdestructie-reductie-aëratietechniek een accurate methode. De precisie is in de meeste gevallen beter dan 5%. Voor de pyrolysetechniek is de precisie minder goed, als gevolg van de monsterinhomogeniteit. Anderzijds is de pyrolysetechniek minder tijdrovend, door het gebrek aan een natte monstervoorbereiding, waardoor ook risico's op contaminatie verminderd worden.

## Referenties

**[Biester, 1997]**

H. Biester, G. Nehrke, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1997, **358**, 446

**[Bin, 2001]**

C. Bin, W. Xiaoru, F. Lee, *Anal. Chim. Acta*, 2001, **447**, 161

**[Bortoli, 1995]**

A. Bortoli, M. Gerotto, M. Marchiori, H. Muntau, A. Rehnert, *Mikrochim. Acta*, 1995, **119**, 305

**[Burns-Flett, 2001]**

E. Burns-Flett, *persoonlijke mededeling*, 2001

**[Chiou, 2001]**

C.-S. Chiou, S.-J. Jiang, K. Danadurai, *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, **56**, 1133

**[Costley, 2000]**

C. Costley, K. Mossop, J. Dean, L. Garden, J. Marshall, J. Carroll, *Anal. Chim. Acta*, 2000, **405**, 179

**[Dumarey, 1984]**

R. Dumarey, R. Dams, *Mikrochim. Acta*, 1984, **3**, 191

**[Melaku, 2003]**

S. Melaku, I. Gelaude, F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams, *Microchim. Acta*, 2003, **142**, 7

**[Milestone, 1995]**

Milestone Microwave laboratory systems, *MLS-1200 MEGA Microwave Digestion System with MDR Technology Operation Manual*, V.S., 1995

**[Milestone, 1996]**

Milestone Microwave laboratory systems, *Milestone Application Notes for Microwave Digestion*, Milestone Application Lab, V.S., 1996

**[Navarro, 1992]**

M. Navarro, M. Lopez, H. Lopez, *Anal. Chim. Acta*, 1992, **257**, 155

**[Nguyen, 1998]**

T. Nguyen, J. Boman, M. Leermakers, W. Baeyens, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1998, **360**, 199

**[Perring, 2001]**

L. Perring, D. Andrey, *Atom. Spectroscopy*, 2001, **22**, 371

**[Rahman, 2000]**

L. Rahman, W. Corns, D. Bryce, P. Stockwell, *Talanta*, 2000, **52**, 833

**[Río-Segade, 1999]**

S. Río-Segade, C. Bendicho, *Spectrochim. Acta Part B*, 1999, **54**, 1129

**[Salvato, 1996]**

N. Salvato, C. Pirola, *Mikrochim. Acta*, 1996, **123**, 63

**[Schnitzer, 1995]**

G. Schnitzer, A. Soubelet, C. Testu, C. Chafey, *Mikrochim. Acta*, 1995, **119**, 199

**[van Delft, 1988]**

W. van Delft, G. Vos, *Anal. Chim. Acta*, 1988, **209**, 68

**[Vermeir, 1991]**

G. Vermeir, C. Vandecasteele, R. Dams, *Anal. Chim. Acta*, 1991, **242**, 203

**[Vermeir, 1995]**

G. Vermeir, Doctoraatsthesis: *Bepaling van kwik in biologische monsters en milieumonsters met atoomspectrometrische analysemethoden*, Universiteit Gent, 1995



---

## **6. ETV-ICPMS: preliminair onderzoek**

---



## 6.1. Inleiding

CVAAS is nog steeds de meest gebruikte methode voor Hg-bepaling in een grote verscheidenheid aan monsters. De mogelijkheid om Hg te bepalen in uiterst lage concentraties met behulp van CVAAS en CVAFS, is te danken aan de hoge dampspanning van Hg. Dit, samen met het feit dat Hg een hoge ionisatie-energie heeft en dus een lage ionisatiegraad, heeft ertoe bijgedragen dat de bepaling van Hg met ICPMS in het verleden weinig toegepast werd. ICPMS, die in de vorige decennia geëvolueerd is van een delicate onderzoeksmethode voor een ervaren wetenschapper tot een betrouwbare en robuuste analytische techniek voor spoor- en ultraspoorelementbepalingen, wordt nu ook steeds meer en meer gebruikt voor de bepaling van Hg. Dit is te danken aan het feit dat ICPMS gemakkelijk kan gekoppeld worden met monsterinroductiesystemen zoals gaschromatografie (GC), vloeistofchromatografie (HPLC) en elektrothermische vervluchtiging (ETV). Hierbij komt nog de mogelijkheid isotopenverhoudingen te bepalen, zodat isotopendilutie als kalibratiemethode kan gebruikt worden.

De combinatie van ETV, die toelaat om het analiet direct uit het vaste monster te vervluchten, en ICPMS, leent er zich toe om op basis van een verschil in vervluchtigingskarakteristieken, onderscheid te maken tussen verschillende Hg-species. Hoewel hiervoor geen monstervoorbereiding nodig is, dient wel vermeld dat het gebruik van een temperatuurprogramma ook het risico op speciestransformatie kan verhogen.

Dit hoofdstuk beschrijft de optimalisatie van de instrumentele condities voor de fractionering van Hg-species in een referentiemateriaal en de evaluatie van een aantal kalibratiemethoden. Hierbij werden ook parameters voor het vermijden van matrixeffecten onderzocht.

Voor de optimalisatie werd verder gebouwd op eerder bekomen resultaten voor de directe totale Hg-bepaling in slibmonsters met ETV-ICPMS [Gelaude, 1997; Vanhaecke, 1999]. Deze zullen dan ook in het kort behandeld worden. Hg gedraagt zich namelijk anders dan de meeste andere elementen, waardoor de klassieke procédés voor de optimalisatie en het gebruik van de techniek niet kunnen toegepast worden in het geval van Hg.

## 6.2. Totale Hg-bepaling in slib

Voor de optimalisatie van de instrumentele parameters voor de totale Hg-bepaling in slib met ETV-ICPMS werd gebruik gemaakt van een gecertificeerd referentiemateriaal, nl. BCR CRM 146 (sewage sludge, mainly of industrial origin).

## 6.2.1. *Optimalisatie instrumentele parameters*

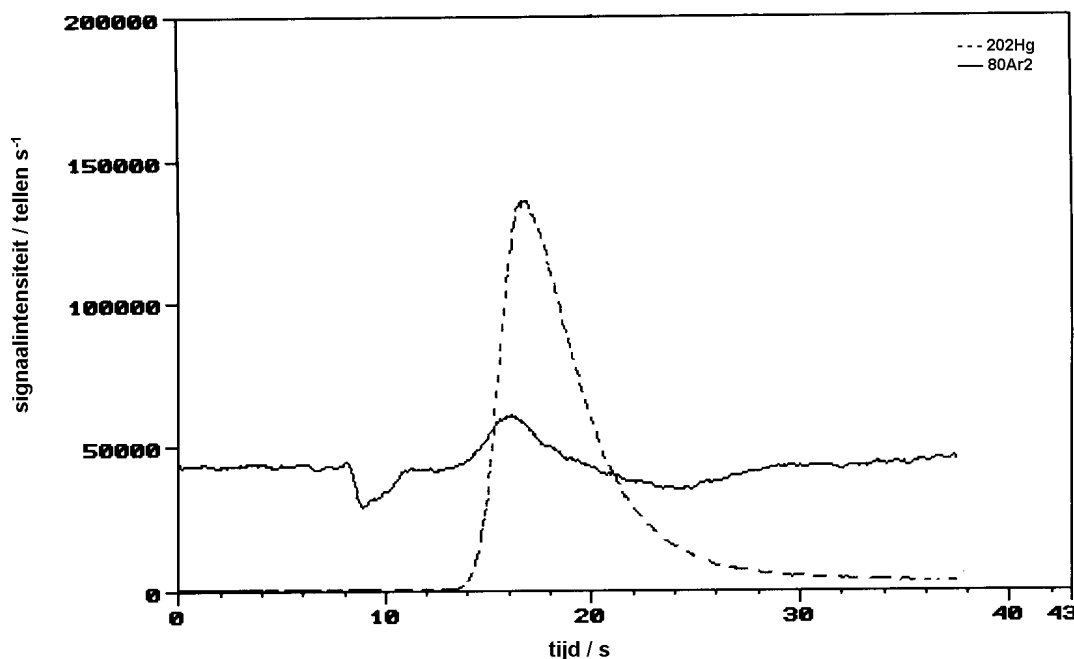
### 6.2.1.1. ETV-temperatuurprogramma

Een conventioneel temperatuurprogramma gebruikt bij ETV, bevat achtereenvolgens een droogstap, een verassings- of pyrolysestap, een vervluchtigingsstap en een gloeistap [Boonen, 1996; Verstraete, 2003]. In de droogstap (~120 °C) wordt het monster gedevolatiliseerd (belangrijk bij de analyse van vloeistoffen). Tijdens de pyrolysestap wordt de matrix gedeeltelijk of volledig verwijderd. De temperatuur waarbij dit gebeurt hangt af van de vluchtigheid van het analiet. Enerzijds dient de temperatuur voldoende laag te zijn om analietverliezen te vermijden, anderzijds dient deze temperatuur voldoende hoog te zijn om voldoende matrix te kunnen verwijderen, waardoor matrixgeïnduceerde interferenties vermeden of gereduceerd kunnen worden. In de derde stap wordt het analietelement vervluchtigd en in de gloeistap worden oven en monsterhouder gereinigd.

Gezien de hoge dampspanning van Hg en dus zijn lage vervluchtigingstemperatuur, is het onwaarschijnlijk dat de matrix kan verwijderd worden vooraleer het analiet vervluchtigt. Om het risico op analietverliezen te vermijden, werd dan ook geopteerd om geen droog-, noch pyrolysestap aan te wenden. Het gebruikte temperatuurprogramma bevat dan ook enkel een vervluchtigingsstap, waarbij het Hg uit het monster wordt vrijgesteld en de bulk van de matrix in de oven achterblijft, gevolgd door een gloeistap om de oven te reinigen, waarbij het draaggas a.d.h.v. een driewegkraan naar een afzuigstelsel wordt geleid.

De optimalisatie van de vervluchtigingstemperatuur gebeurde aan de hand van een vervluchtigingscurve, die verkregen werd door tijdens opeenvolgende analyses van telkens ongeveer 1 mg BCR CRM 146, de temperatuur te verhogen en de corresponderende  $^{202}\text{Hg}^+$ -signaalintensiteiten uit te zetten in functie van die vervluchtigingstemperatuur. Hierbij werd een plateau verkregen tussen 500 en 800 °C. Een temperatuur lager dan 400 °C leidde tot de onvolledige vervluchtiging van het Hg, terwijl bij temperaturen hoger dan 800 °C toenemende signaalonderdrukking werd vastgesteld als gevolg van de introductie van matrixcomponenten in het plasma. Dit werd aangetoond door de simultane meting van het  $\text{Ar}_2^+$ -signaal, dat een indicatie is voor de actuele gevoeligheid van de ICP-massaspectrometer [Vanhaecke, 1995a]. Het signaal werd in zo'n mate onderdrukt, dat het een bimodaal profiel vertoonde, zoals vroeger reeds werd geobserveerd voor As, Sb [Vanhaecke, 1995b] en Se [Boonen, 1996]. Daarom werd voor een vervluchtigingstemperatuur van 700 °C gekozen, die zich in het plateaugebied bevindt. In Figuur 6.1. is het verkregen signaalprofiel voorgesteld.





Figuur 6.1. Signaalprofiel voor BCR CRM 146.

### 6.2.1.2. RF-vermogen en draaggasdebiet

Bij het vergelijken van signaal/draaggasdebiet-curven bij verschillende vermogens wordt conventioneel vastgesteld dat de maximale signaalintensiteit stijgt, wanneer men het vermogen laat toenemen en dat de volledige curve tergelijktijd naar een hoger gasdebiet verschuift. Deze verschuiving is te wijten aan de verandering van de positie van de zone met de hoogste  $M^+$ -densiteit in het ICP. Door het verhogen van het RF-vermogen neemt de plasma-energie toe, waardoor reeds bij een kortere verblijftijd in het plasma, ionisatie optreedt. Dit betekent dat voor een gegeven draaggasdebiet de zone met hoogste  $M^+$ -densiteit opschuift in de richting van de inductiespoel bij het verhogen van het vermogen. Bijgevolg is een hoger draaggasdebiet vereist om deze zone tot bij de sampling cone te brengen, zodat een optimale bemonstering van het plasma mogelijk is. Anderzijds is de verhoging van de gevoeligheid bij stijgend vermogen toe te schrijven aan een stijging van de ionisatiegraad.

Conventioneel wordt gewerkt bij een vermogen van 1000 W. Bij lagere vermogens kan het plasma uitvallen, hogere vermogens kunnen gebruikt worden voor elementen met een hoge ionisatiepotentiaal, zoals Hg. Daar voldoende telkadansen verkregen werden bij een vermogen van 1000 W, zo hoog zelfs dat het gebruik van de 'OmniRange' nodig was, werd het RF-vermogen niet verder verhoogd en werd de optimalisatie verder toegespitst op het draaggasdebiet.

Het is belangrijk om met een optimaal draaggasdebiet te werken, omdat dit een grote invloed op de aërosoltransportefficiëntie heeft. Een te laag debiet kan aanleiding geven tot analietcondensatie en -sedimentatie in de oven en langsheen het verdere transporttraject. Een hoog debiet daarentegen kan resulteren in turbulenties, wat aanleiding geeft tot verliezen door impactie. Een te hoog draaggasdebiet kan tevens resulteren in een verlaagde signaalintensiteit ten gevolge van een niet-efficiënt ionisatieproces. Een tweede reden voor het belang van een optimaal draaggasdebiet is dat dit tevens de zone bepaalt die in het plasma door de interface geëxtraheerd wordt. De signaalintensiteit is maximaal wanneer de opening van de sampling cone zich in de zone met de hoogste  $M^+$ -densiteit bevindt. Verlaging van het draaggasdebiet verschuift deze zone naar de inductiespoel toe, terwijl een verhoging een verschuiving naar de sampling cone toe veroorzaakt.

Voor de optimalisatie van het draaggasdebiet werd het debiet gevarieerd van 0,3 tot 1,2 L min<sup>-1</sup>, waarbij een maximale signaalintensiteit verkregen werd bij 0,675 L min<sup>-1</sup>, wat dan ook in de verdere experimenten met betrekking tot de totale Hg-bepaling in slib gebruikt werd.

### 6.2.1.3. Instrumentele parameters

In Tabel 6.1. zijn de instrumentele parameters, gebruikt tijdens de metingen, weergegeven.

**Tabel 6.1.** Instrumentele parameters Perkin-Elmer Sciex Elan 5000.

Parameter	ETV-ICPMS
RF-vermogen / W	1000
gasdebieten / L min <sup>-1</sup>	
draaggas	0,675
plasmagas	15
hulpgas	1,2
bemonsteringsdiepte / mm	10
sampling cone	nikkel; 1,0 mm openingsdiameter
skimmer	nikkel; 0,75 mm openingsdiameter
lensvoltages / V	P: -66; B: +10,5; S2: -7,8; E1: +4,2
scanning mode	peak hop transient
dwel time / ms	30
sweeps/reading	1
readings/replicates	1050/aantal gemeten nucliden
points/spectral peak	1
gemeten signalen	<sup>202</sup> Hg <sup>+</sup> (en <sup>80</sup> Ar <sub>2</sub> <sup>+</sup> )

## **6.2.2. Kalibratie**

### **6.2.2.1. Massaresponscurve**

Het niet-lineair verloop van de kalibratiecurven bij de analyse van vloeistoffen met ETV-ICPMS wordt toegeschreven aan transportverliezen. Het analiettransportverlies kan gedefinieerd worden als de fractie van de hoeveelheid analiet die vervluchtigt in de oven, maar het ICP niet bereikt voor excitatie en/of ionisatie. In theorie bestaat het ideale aërosolgedrag in een snelle zelfcondensatie tot deeltjes die enerzijds groot genoeg zijn om efficiënt naar het plasma getransporteerd te worden, maar anderzijds klein genoeg om botsing en afzetting tijdens het transport te vermijden. Bij lage dampdichtheid dienen clusters, gevormd uit de botsingen tussen species aanwezig in de dampfase, als condensatiekernen. Deze clusters groeien tot ze condenseren tot deeltjes. Dit proces wordt “zelfnucleatie” genoemd. Bij geleidelijk stijgende dampdichtheid doorloopt het condensatieproces verschillende stadia waarbij uiteindelijk deeltjes ontstaan die voldoende groot zijn voor een efficiënt transport. De mate waarin transportverlies optreedt is dus omgekeerd evenredig met de hoeveelheid vervluchtigd analiet, wat zich uit in een niet-lineariteit van de kalibratiecurven.

Bij de analyse van vaste materialen zijn steeds voldoende deeltjes aanwezig waarop de aërosolcondensatie kan plaatsgrijpen, zodat in dit geval geen problemen worden verwacht met het aërosoltransport. Toch worden bij solid sampling soms geen lineaire massaresponscurven verkregen. Bij vaste monsters kan het signaal in sterke mate onderdrukt worden bij toenemende monstermassa. Dit onderdrukkingseffect is het gevolg van matrixeffecten, veroorzaakt door matrixcomponenten die tijdens de verassingsstap niet verwijderd werden en bijgevolg samen met de analietelementen naar het plasma getransporteerd worden.

Om de mogelijkheid na te gaan voor het gebruik van externe kalibratie met vaste standaard, werd voor BCR CRM 146 een massaresponscurve opgesteld. Hiertoe werd de  $^{202}\text{Hg}^+$ - signaalintensiteit gemeten in functie van de monstermassa. Er werd een lineair gedrag verkregen, wat er dus nog eens op wijst dat er geen significante matrixeffecten aanwezig waren [Vanhaecke, 1995b]. Daarom werd het niet nodig geacht om een inwendige standaard te gebruiken (zie § 6.3.6.3.).

### **6.2.2.2. Externe kalibratie met vaste standaard**

Om de accuratesse van de methode na te gaan, diende de Hg-concentratie van BCR CRM 146 bepaald te worden. Hiertoe werd gebruik gemaakt van een ander referentiemateriaal, nl. BCR CRM 145R (sewage sludge) als externe standaard, daar dit materiaal een matrix met

analoge samenstelling heeft. Op die manier is het in principe mogelijk om automatisch accuraat te corrigeren voor eventuele matrixeffecten.

Voor de concentratiebepalingen via externe kalibratie met vaste standaarden, werden verschillende sub-stalen van de vaste standaard ( $st$ ) geanalyseerd en werd hieruit de gemiddelde signaal-tot-massa-verhouding  $(y/m)_{st}$  berekend. Vervolgens werd het monster ( $s$ )  $n$  maal gemeten, waarna de analietconcentratie in de onbekende ( $c_{s,i}$ ) werd berekend volgens:

$$c_{s,i} = \frac{\left(\frac{y}{m}\right)_{s,i}}{\left(\frac{y}{m}\right)_{st}} \cdot c_{st}$$

waarin:  $c_{st}$  = analietconcentratie in de referentiestandaard

$(y/m)_{s,i}$  = signaal-tot-massa-verhouding van de onbekende voor de  $i^{\text{de}}$  bepaling

### 6.2.3. Resultaten

In Tabel 6.2. is o.a. het resultaat voor de concentratiebepaling van BCR CRM 146 met BCR CRM 145R als externe standaard voorgesteld. De bekomen waarde is het resultaat van 4 onafhankelijke concentratiebepalingen. Er werd een goede overeenkomst verkregen tussen de bekomen waarde en de gecertificeerde waarde<sup>a</sup>. Deze was trouwens ook in overeenkomst met de waarde bekomen voor het aqua regia-extraheerbaar gehalte via PN-ICPMS<sup>b</sup>.

**Tabel 6.2.** Evaluatie van de accuratesse voor de totale Hg-bepaling in slib met solid sampling ETV-ICPMS.

Monster	ETV-ICPMS / mg kg <sup>-1</sup> (gemiddelde ± 95% c.i.)	Referentiewaarde / mg kg <sup>-1</sup> (gemiddelde ± 95% c.i.)
BCR CRM 146	9,5 ± 2,2 (RSD = 15%) (n = 4)	9,49 ± 0,76 <sup>a</sup> 9,89 ± 0,02 <sup>b</sup>
Slibmonster waterzuiveringsinstallatie	13,1 ± 3,3 (RSD = 16%) (n = 4)	14,1 ± 0,9 <sup>b</sup> 13 (s = 0,8) <sup>c</sup>

<sup>a</sup> gecertificeerde waarde, <sup>b</sup> aqua regia-extraheerbaar gehalte via PN-ICPMS, <sup>c</sup> CVAAS (BASF)

Daarnaast wordt ook het resultaat weergegeven van de Hg-bepaling in een slibmonster afkomstig van een waterzuiveringsinstallatie (BASF), waarvoor referentiewaarden voorhanden waren, bekomen via PN-ICPMS<sup>b</sup> en via CVAAS<sup>c</sup>. Beide CRMs werden gebruikt als externe standaard en de bekomen waarde is het resultaat van 2 onafhankelijke bepalingen, elk berekend met beide CRMs als externe standaard (dus 4 gemiddelde waarden). De onderlinge waarden waren in goede overeenstemming en de uiteindelijke waarde is in goede overeenstemming met zowel de waarde bekomen via PN-ICPMS als via CVAAS. De

aanzienlijke RSD-waarden bekomen met ETV-ICPMS zijn het gevolg van de inhomogeniteit van de monsters, daar er slechts hoeveelheden van 1 mg aangewend worden voor de ETV-analyse.

Verder werden de Hg-concentraties in een tiental slibmonsters van Limburgse waterlopen bepaald. Ook hier valt een goede overeenkomst te noteren tussen de resultaten bekomen t.o.v. beide CRMs. Voor meer details wordt verwezen naar Gelaude en Vanhaecke et al. [Gelaude, 1997; Vanhaecke, 1999].

Eén markant detail wordt hier nog vermeld. De concentraties van alle slibmonsters waren lager dan de maximum toegestane concentratie in bodems zoals gespecificeerd door VLAREM II in Vlaanderen:  $[0,5 + (0,0046 * \text{kleigehalte})]$  mg kg<sup>-1</sup>, behalve voor één monster. Dit was afkomstig van de Grote Beek in Tessenderlo en vertoonde een veel hogere concentratie aan Hg, nl. 29,4 mg kg<sup>-1</sup>, wat dus ruim de norm overschrijdt. Dit is dus in overeenstemming met de hogere Hg-concentraties aldaar gevonden in de omgevingslucht (§ 4.6.4.), wat het vermoeden doet rijzen dat ook deze verhoogde kwikgehalten verband houden met de activiteiten in de nabij gelegen chemische bedrijven. Verder onderzoek, ook naar andere milieucompartimenten, zoals bv. het oppervlaktewater, zou dit kunnen uitwijzen.

## 6.3. Fractionering van Hg-species in vis

### 6.3.1. Inleiding

Daar de toxiciteit van Hg afhangt van de chemische vorm waarin het voorkomt, is het belangrijk om verschillende Hg-species van elkaar te kunnen onderscheiden. Dit is zeker van belang voor vismonsters, daar Hg voornamelijk als MeHg bioaccumuleert in de voedselketen. Het was de bedoeling van dit werk om met behulp van ETV, aan de hand van een geschikt temperatuurprogramma, verschillende Hg-species van elkaar te scheiden, door gebruik te maken van het verschil in vervluchtigingskarakteristieken van de species. Hiertoe werd het gecertificeerd referentiemateriaal TORT-2 (lobster hepatopancreas), afkomstig van het Canadian National Research Council (NRC), gekozen, met gecertificeerde concentraties voor zowel totaal Hg als methylkwik (MeHg) (zie Tabel 6.3.).

**Tabel 6.3.** Gecertificeerde waarden voor totaal Hg en methylkwik in TORT-2.

TORT-2	Concentratie ± 95 % c.i. / mg kg <sup>-1</sup>
Totaal Hg	0,27 ± 0,06
MeHg (als Hg)	0,152 ± 0,013

## **6.3.2. Optimalisatie instrumentele parameters**

### **6.3.2.1. RF-vermogen**

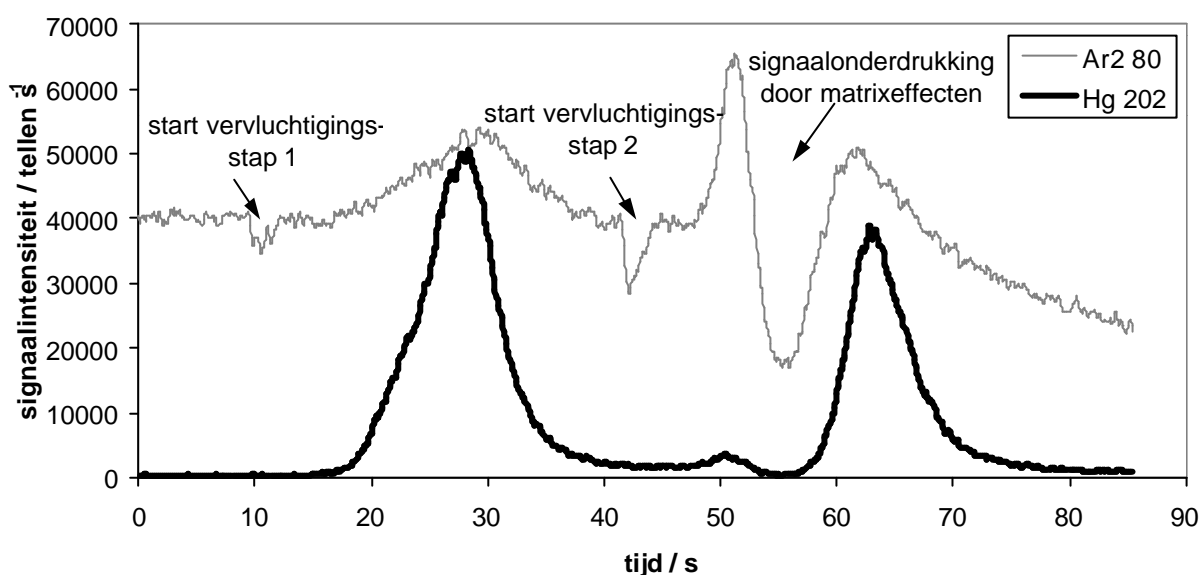
Zoals reeds vermeld in § 6.2.1.2., worden hogere signaalintensiteiten verkregen bij hogere vermogens. Aangezien de Hg-gehalten een stuk lager zijn in TORT-2 in vergelijking met de slibmonsters (bijna 2 grootteorden), werd verkozen om bij een iets verhoogd vermogen van 1100 W te werken. Bij dit vermogen werden reeds voldoende telcadansen verkregen, zodat het niet nodig werd geacht om het vermogen verder op te drijven.

### **6.3.2.2. Temperatuurprogramma**

Ook hier werd geen gebruik gemaakt worden van een droog- noch van een pyrolysestap om analietverliezen te vermijden. In tegenstelling tot het procédé bij de totale Hg-bepaling in de slibmonsters, waar de vervluchtigingstemperatuur systematisch opgedreven werd en de invloed ervan nagegaan werd op de signaalintensiteit, dient hier een heel andere aanpak gevolgd. Het is immers de bedoeling om verschillende species te scheiden op basis van hun verschillende vervluchtigingskarakteristieken. Daarom werd, voor de optimalisatie van het temperatuurprogramma, in eenzelfde meting de temperatuur langzaam gradueel opgedreven van kamertemperatuur tot 850 °C over 40 s, waarbij de signaalintensiteiten van zowel  $^{202}\text{Hg}^+$  als van  $^{80}\text{Ar}_2^+$  gemeten werden. De registratie van het Ar-dimeer diende om een duidelijk onderscheid te kunnen maken tussen pieken afkomstig van verschillende species en schijnbare pieken eventueel verkregen door signaalonderdrukking als gevolg van matrixeffecten. Hierbij werd een Hg-sigitaal bekomen tussen 200 en 800 °C, resulterend in 2 pieken, doch niet duidelijk van elkaar gescheiden. Verdere optimalisatie, d.w.z. door een 2-staps-temperatuurprogramma (zie Tabel 6.4.) in te voeren, leverde 2 van elkaar gescheiden pieken op. De eerste piek verscheen tijdens de eerste vervluchtigingsstap bij 200 °C, de tweede werd waargenomen tijdens de tweede vervluchtigingsstap (400-700 °C). Dit leverde een signaalprofiel op zoals voorgesteld in Figuur 6.2. Dit signaalprofiel wordt verder besproken in § 6.3.4.

**Tabel 6.4.** Geoptimaliseerd temperatuurprogramma.

Stap	Tijdsduur / s	Temperatuur / °C	Beschrijving stap
Vervluchtiging (methylHg)	17	150 → 200	Snelle verwarming tot 150 °C, dan graduele verwarming van 150 tot 200 °C, tenslotte 5 s bij 200 °C
Intermediair	15	20	Geen vermogen, afkoeling om een goede scheiding tussen de 2 pieken te verkrijgen en het risico op speciestransformatie te minimaliseren
Vervluchtiging (anorg. Hg)	22	400 → 700	Snelle verwarming tot 400 °C, dan graduele verwarming van 400 tot 700 °C, tenslotte 5 s bij 700 °C
Intermediair	15	20	Geen vermogen, afkoeling en driewegkraan naar afzuiging gedraaid
Gloeistap	3	2400	Reiniging van de oven
Intermediair	10	20	Geen vermogen, afkoeling
Gloeistap	3	2400	Reiniging van de oven

**Figuur 6.2.** Signaalprofiel van TORT-2 met 2-stapstemperatuurprogramma door ETV-ICPMS.

### 6.3.2.3. Draaggasdebiet

Gezien een hoger vermogen (1100 W t.o.v. 1000 W bij slibmonsters) de zone met maximale  $M^*$ -densiteit doet verschuiven naar de inductiespoel toe, zal een hoger draaggasdebiet nodig zijn om deze zone te brengen daar waar ze efficiënt kan geëxtraheerd worden door de sampling cone. Er dient echter nog rekening gehouden te worden met een ander aspect, nl. de invloed op de scheiding en de signaalintensiteiten van de verschillende

species. Er werd voor een debiet van  $900 \text{ mL min}^{-1}$  gekozen, waarbij vergelijkbare intensiteiten voor de 2 pieken verkregen werden.

### 6.3.3. Identificatie van de Hg-species

In zowel zoetwater- als mariene vis wordt Hg in spierweefsel voornamelijk (> 80%) onder de vorm van MeHg teruggevonden, in organen is de MeHg-fractie lager [Craig, 1986]. Daar de scheiding op basis van een verschil in vervluchtigingskarakteristieken gebeurt, zijn in Tabel 6.5. het smelt- en kookpunt van  $\text{Hg}^0$  en een aantal Hg-verbindingen weergegeven. De Hg-verbindingen, indien aanwezig, zullen niet als dusdanig voorkomen, echter wel gebonden, voornamelijk aan eiwitten.

**Tabel 6.5.** Smelt- en kookpunten van enkele Hg-verbindingen [CRC,1991].

Hg-verbinding	Smeltpunt / °C	Kookpunt / °C
$\text{Hg}^0$	-39	357
$\text{HgCl}_2$	276	302
HgO	ontbinding bij $T > 500$	-
HgS	584 (sublimatie)	-
MeHgCl	167 (sublimatie)	-
$(\text{Me})_2\text{Hg}$	-	96

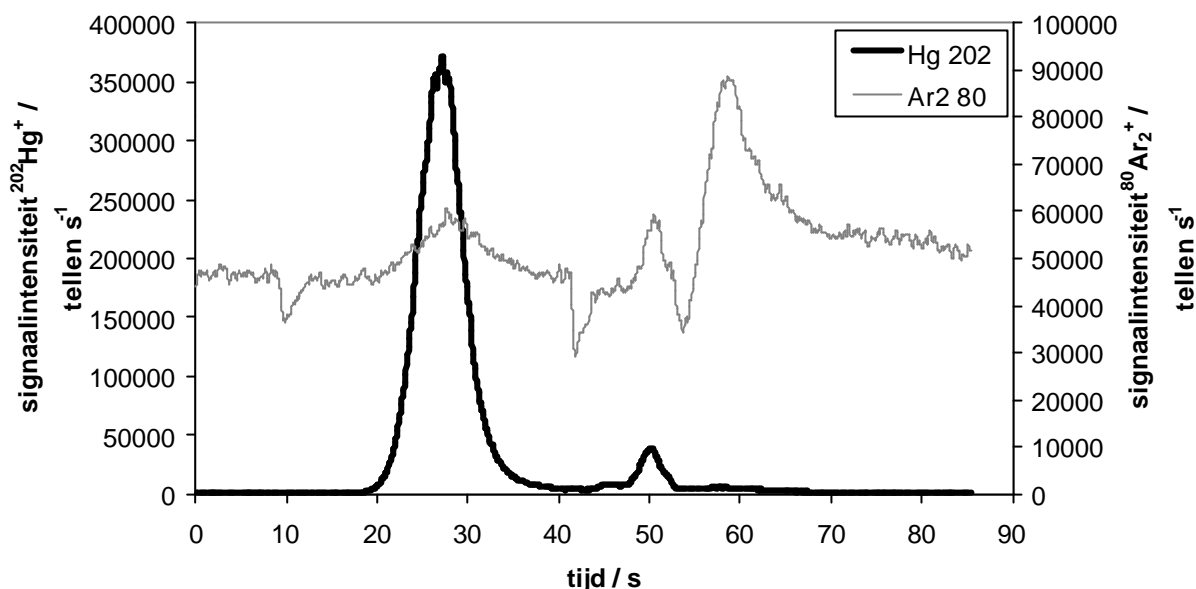
Op basis hiervan kunnen de twee gescheiden pieken toegeschreven worden aan MeHg voor de eerste piek bij  $200 \text{ °C}$  en aan anorganisch Hg tijdens de tweede vervluchtigingsstap. Dit kan bevestigd worden door tal van speciatiestudies met behulp van GC, waar enkel MeHg en anorganisch Hg voor TORT-2 gedetecteerd werden [Jimenez, 1997].  $\text{Hg}^0$  en  $(\text{Me})_2\text{Hg}$  worden niet geïdentificeerd in visweefsel. Zo werd door Bloom 229 monsters geanalyseerd, die 7 zoetwater-, 8 zoutwatervissen en een aantal mariene invertebraten vertegenwoordigden [Bloom, 1992]. In geen enkel monster werd  $(\text{Me})_2\text{Hg}$  gedetecteerd en nagenoeg al het Hg was aanwezig als MeHg. De identiteit van de twee species in TORT-2 kan ook geverifieerd worden aan de hand van een ander gecertificeerd referentiemateriaal, DORM-2 (Dogfish muscle), dat ook afkomstig is van het Canadian National Research Council en nagenoeg alleen MeHg bevat, zoals af te leiden valt uit de gecertificeerde waarden voor totaal Hg en MeHg (Tabel 6.6.).

**Tabel 6.6.** Gecertificeerde waarden voor totaal Hg en methylkwik in DORM-2.

DORM-2	Concentratie $\pm 95 \text{ % c.i. / mg kg}^{-1}$
Totaal Hg	$4,64 \pm 0,26$
MeHg (als Hg)	$4,47 \pm 0,32$



In Figuur 6.3. is het signaalprofiel van DORM-2 voorgesteld. Zoals uit de figuur blijkt, wordt dit MeHg in de eerste temperatuurstap, op hetzelfde tijdstip als voor TORT-2, vervluchtigd, wat dus bevestigt dat de eerste piek in het signaalprofiel van TORT-2 wel degelijk afkomstig is van MeHg.

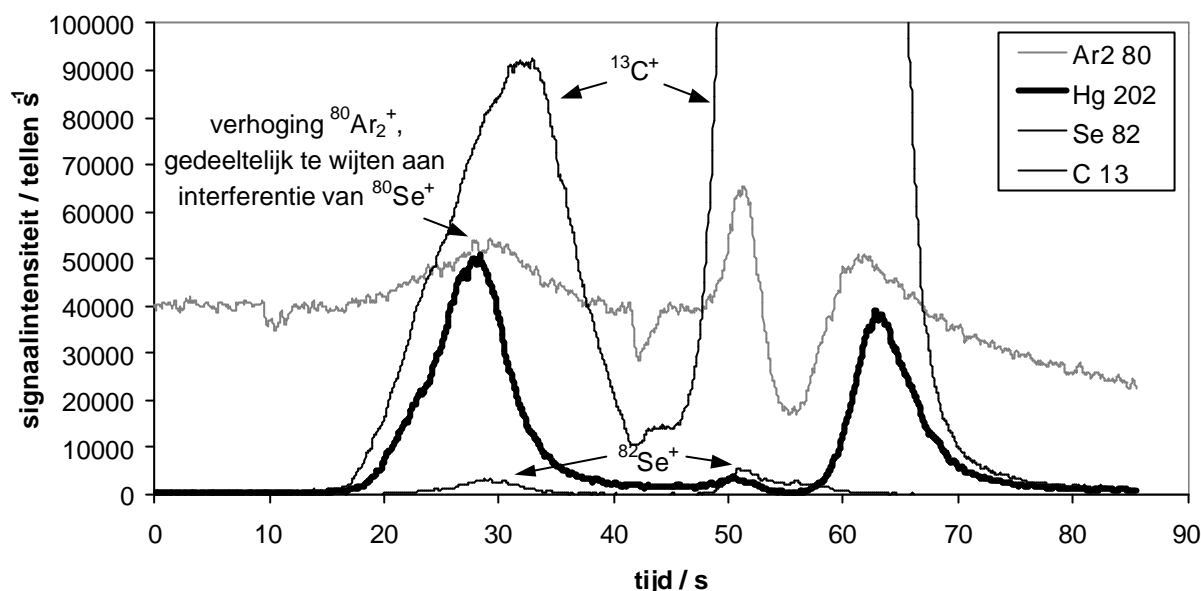


Figuur 6.3. Signaalprofiel voor DORM-2.

#### 6.3.4. Signaalprofiel

Zoals in het signaalprofiel van TORT-2 te zien is (Figuur 6.2.), gaat het begin van beide vervluchtigingsstappen gepaard met een effect op het  $^{80}\text{Ar}_2^+$ -signaal. Dit is te wijten aan een expansie van het draaggas, waardoor een verandering (verhoging) in druk en debiet van het draaggas optreedt, als gevolg van de plotse opwarming van de oven [Venable, 2000a]. Belangrijker is echter dat de registratie van het  $^{80}\text{Ar}_2^+$ -signaal weergeeft dat, niettegenstaande er vóór de eerste piek geen signaalonderdrukking te zien is, dit vóór de tweede piek anders is. Er is een duidelijke signaalonderdrukking waar te nemen. De onderdrukking van het anorganisch Hg-sigitaal wordt waargenomen op het moment dat het begint te vervluchtigen. Dit toont aan dat MeHg, dankzij zijn vluchtigheid, kan vervluchtigd worden vóór de grootste fractie van de organische matrix vrijkomt. Voor anorganisch Hg was deze gunstige situatie echter niet mogelijk. Meten van het  $^{13}\text{C}^+$ -signaal bevestigt deze hypothese (zie Figuur 6.4.). Aan de andere kant wordt een schijnbare verhoging van het  $^{80}\text{Ar}_2^+$ -signaal waargenomen tijdens de eerste vervluchtigingsstap en in het begin van de tweede, juist voor de onderdrukking. Dit effect kan voornamelijk toegeschreven worden aan de spectrale interferentie van  $^{80}\text{Se}^+$ , omdat vluchtige Se-verbindingen aanwezig zijn in het monster. Daarbij dient vermeld te worden dat de abundantie van de gemeten Se-isotoop in Figuur 6.4.,  $^{82}\text{Se}^+$ , vijfmaal lager is dan deze van de

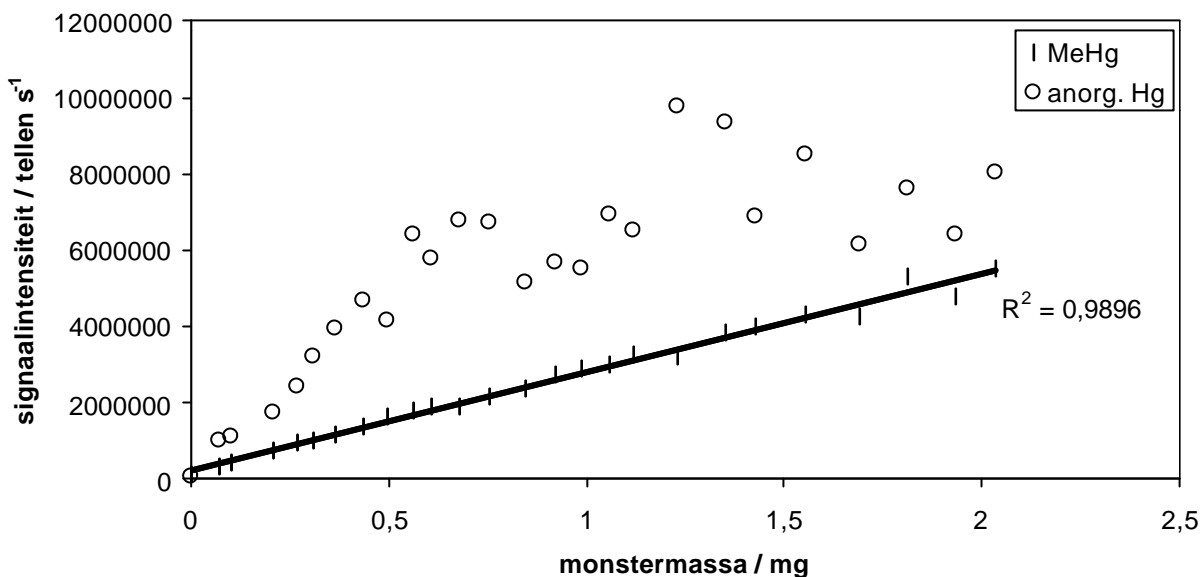
interfererende isotoop  $^{80}\text{Se}^+$ . Verhoging van de ionisatie-efficiëntie door introductie van koolstofbevattende verbindingen werd beschreven en kan ook een bijkomende rol spelen om deze verhoging in signaalintensiteit te verklaren [Campbell, 1994; Larsen, 1994; Venable, 2000b; Allain, 1991] (zie ook § 3.3.5.2.).



**Figuur 6.4.** Scheiding van methylkwik en anorganisch Hg in TORT-2 (1,079 mg), waarbij de signalen van  $^{80}\text{Ar}_2^+$ ,  $^{202}\text{Hg}^+$  en  $^{82}\text{Se}^+$  en  $^{13}\text{C}^+$  voorgesteld worden.

### 6.3.5. *Massaresponscurve*

De invloed van de monstermassa op de signaalintensiteit voor zowel MeHg als anorganisch Hg, wordt weergegeven in Figuur 6.5.. Niettegenstaande er voor MeHg een goede lineariteit bekomen werd, is dit voor anorganisch Hg niet het geval. Dit is niet te verwonderen, gezien de waargenomen signaalonderdrukking, als gevolg van matrixeffecten. Het was onmiddellijk duidelijk dat dit een probleem was dat op de één of andere manier diende te worden opgelost om tot een accurate kwantificatie te kunnen komen.



**Figuur 6.5.** Massaresponscurve voor methykwik en anorganisch Hg in TORT-2.

### 6.3.6. Kalibratie

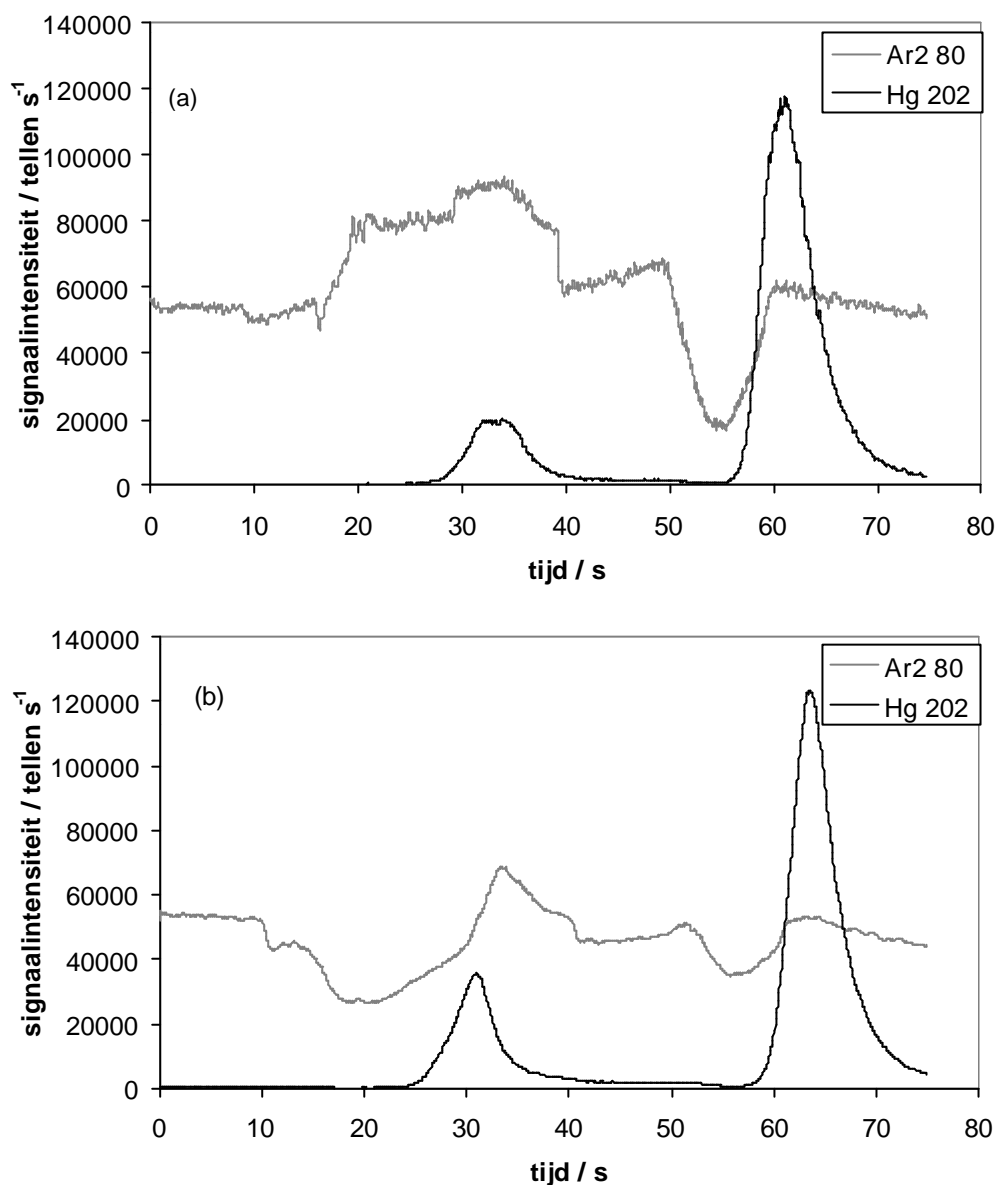
Het is duidelijk dat een kalibratiemethode diende gevonden, die geschikt is voor de afzonderlijke kwantificatie voor beide species en die in staat is om te corrigeren voor de matrixeffecten die waargenomen werden voor het anorganisch Hg.

#### 6.3.6.1. Standaardadditie met waterige standaarden

Standaardadditie gebruik makend van een oplossing van het analiet werd reeds succesvol toegepast in gelijkaardige situaties, waarin gecorrigeerd diende te worden voor matrixeffecten bij solid sampling ETV-ICPMS [Vanhaecke, 1995b; Boonen, 1996].

Verschillende mogelijkheden werden uitgeprobeerd. MeHgCl- en HgCl<sub>2</sub>-standaardoplossingen van respectievelijk 15 en 10 µg L<sup>-1</sup> werden bereid in milli-Q water, 1% HNO<sub>3</sub> en ethanol. Er werd telkens 10 µL van de standaard aan het monster toegevoegd. De resultaten waren echter niet bevredigend. Het voornaamste probleem voor de toevoeging van een vloeibare standaard was, dat als gevolg van de vluchtigheid van MeHg, het niet mogelijk was om een droogstap in te voeren met een voldoende hoge temperatuur zonder analietverliezen. Dit komt doordat de matrixsamenstelling gewijzigd wordt door toevoeging van de solventen (de matrix wordt gedeeltelijk opgelost, waardoor het analiet andere vervluchtigingskarakteristieken kan vertonen). Aggressievere reagentia verergerden de situatie nog (zie § 6.3.6.2.). Bijgevolg veroorzaakte het overblijvende (niet-vervluchtigde) solvent een signaalonderdrukking gedurende de eerste vervluchtigingsstap, die niet waar te nemen was

wanneer het monster alleen vervluchtigd werd. Analoge resultaten werden verkregen wanneer het zuiver solvent (dus zonder analiet) aan het monster werd toegevoegd (zie Figuur 6.6. (a) en (b) t.o.v. Figuur 6.4.). Dit effect werd reeds aangestipt door Willie et al. [Willie, 1997] en stelt een serieus probleem voor de kalibratie van het signaal.



**Figuur 6.6.** Invloed van toevoeging van (a) Milli-Q water en (b) ethanol op de Hg en Ar-dimeer signaalprofielen voor TORT-2 ((a) 0,980 mg en (b) 1,148 mg monster).

De vervluchtiging van de analietoplossingen alleen (dus zonder monster) vertoonden nauwelijks een signaal, wat vermoedelijk niet alleen te wijten is aan signaalonderdrukking, maar vooral het gevolg is van de afwezigheid van een fysische drager om het Hg tot in het plasma te transporteren [Willie, 1997; Kántor, 1988].

### 6.3.6.2. Chemische modificatie

Chemische matrixmodificiers worden dikwijls gebruikt om matrixeffecten te bekampen. Hierbij interageert de toegevoegde modifier met het analiet of met de matrix, waardoor deze niet meer gelijktijdig vervluchtigen. Een duidelijke illustratie van de verschillende mogelijkheden wordt teruggevonden in [Verstraete, 2003]. Deze modificiers doen dikwijls tevens dienst als fysische drager (fysische modificatie), en reduceren alzo analiettransportverliezen. De meest efficiënte en universeel gebruikte modificiers zijn verbindingen van de Pt-groep metalen (PGM) [Tsalev, 1990]. Ondanks het feit dat chemische modificatie wijdverspreid is, is er nog niet veel geweten over het werkingsmechanisme [Volynski, 2001]. Er dient in gedachten gehouden te worden dat de interactie van chemische modificiers met analietspecies eventueel de chemische vorm waarin deze species in het monster voorkomen, kan beïnvloeden. Het gebruik van Pd kan echter niet verhinderen dat de matrix en het anorganisch Hg gelijktijdig vervluchtigen. Verder werden ook pogingen ondernomen om een in situ microdigestie uit te voeren met thioacetamide (TAA) [Liu, 1999] en met tetramethylammoniumhydroxide (TMAH) [Willie, 1997]. Dit laatste wordt frequent gebruikt wanneer een alkalische destructie uitgevoerd wordt. De aanwezigheid van deze solventen in deze experimenten beïnvloedden echter de signaalprofielen enorm en zorgden voor onoverkomelijke problemen. Verdere pogingen werden gestaakt.

### 6.3.6.3. Inwendige standaardisatie

Bij ICPMS met conventionele pneumatische verstuiving wordt inwendige standaardisatie vrij algemeen gebruikt met de bedoeling te corrigeren voor dergelijke matrixeffecten, al of niet matrixgeïnduceerde signaaldrift (verandering van de signaalsterkte in de tijd) en instrumentinstabiliteit. Voor elke meting wordt de verhouding van de signaalintensiteit van elk analietelement tot de signaalintensiteit van de inwendige standaard berekend, en verdere verwerking van de meetresultaten gebeurt aan de hand van de verhoudingen in plaats van de signaalintensiteiten zelf. Hierbij wordt er vanuit gegaan dat dergelijke signaalverhoudingen enkel afhankelijk zijn van de analietconcentratie en niet worden beïnvloed door de matrixsamenstelling, signaaldrift en/of instrumentinstabiliteit. Vermits niet-spectrale interferenties of matrixeffecten continu variëren in functie van het massagetal, is een accurate correctie slechts mogelijk indien een inwendige standaard gekozen wordt met een massagetal dat weinig afwijkt van dat van de analietelementen [Vanhaecke, 1992]. Ook een overeenkomst inzake ionisatiepotentiaal is aan te bevelen. Uiteraard moet als inwendige standaard een element gekozen worden dat niet of slechts in geringe concentratie in het monster aanwezig is.

Bij solid sampling ETV-ICPMS werd reeds, dikwijls met succes, gebruik gemaakt van inwendige standaardisatie voor de correctie van matrixeffecten [Vanhaecke, 1995b; Boonen

1996]. Hierbij zijn de belangrijkste vereisten voor een accurate correctie voor matrixeffecten dat het element een massa-tot-ladingsverhouding en ionisatiepotentiaal heeft die vergelijkbaar zijn met deze van het analiet en vooral dat het een vervluchtigingsgedrag vertoont, analoog aan dat van het analietelement. Spijtig genoeg vertoont geen enkel element een totaal gelijkaardig oven- en plasmagedrag als Hg. Als alternatief werd het gebruik van het  $\text{Ar}_2^+$ -signaal voorgesteld als inwendige standaard om mathematisch te corrigeren voor de signaalonderdrukking van het analiet [Vanhaecke, 1995a; Beauchemin, 1987]. Deze benadering werd ook nagegaan, maar leidde niet tot de gewenste resultaten. Dit kan verklaard worden door de reeds bovenvermelde overlapping van het  $^{80}\text{Se}^+$ -signaal en het  $^{80}\text{Ar}_2^+$ -signaal. Bovendien is er een groot verschil in massa-tot-ladingsverhouding tussen Hg en het Ar-dimeer.

#### **6.3.6.4. Externe kalibratie met vaste standaard**

Externe kalibratie met een vaste standaard of de kalibratie met zogenaamde “matrix-matched” vaste standaarden werd al succesvol toegepast voor de kalibratie bij de totale Hg-bepaling in slibmonsters (zie § 6.2.3.) omdat er CRMs met gelijkaardige matrixsamenstelling voorhanden waren. Er zijn echter nadelen verbonden aan deze benadering. Het vinden van een CRM met analoge matrixsamenstelling is niet altijd mogelijk en lijkt voorlopig niet haalbaar te zijn voor reële vismonsters. Zo zijn de commercieel verkrijgbare CRM's voor speciatie-analyse van Hg in vis, alle van mariene oorsprong [Cornelis, 2001]. Bijkomend gaat het hier niet om een totale Hg-bepaling, maar om verschillende species. Een ander nadeel is dat de onzekerheid van het Hg-gehalte in het CRM de totale onzekerheid op het analytisch resultaat zal verhogen. Deze kalibratiemethode werd dan ook niet verder onderzocht.

#### **6.3.6.5. Kalibratie met een gasvormige Hg-standaard**

Kalibratie met de introductie van een gasvormige Hg-standaard bleek nog de enige mogelijkheid. Indien voor deze strategie gekozen wordt, kan standaardadditie (zie § 6.5.) of isotopendilutie (zie § 7.2.) gebruikt worden voor de correctie van de matrixeffecten. Beide kalibratiemethoden werden verder geëvalueerd. Hiertoe diende echter eerst een gasvormige Hg-standaard gegenereerd te worden. Aangezien deze laatste methode ons het meest veelbelovend leek, werd direct geopteerd om een gasvormige isotopisch aangerijkte Hg-standaard aan te wenden, ook voor de standaardadditiemethode. Zo konden beide kalibratiemethoden ook beter met elkaar vergeleken worden.

## 6.4. Generatie gasvormige Hg-standaard

### 6.4.1. Inleiding

Voor de generatie van een gasvormige Hg-standaard werden eerst permeatiebuisjes gemaakt. Dit zijn buisjes bestaande uit een polymeer, afgesloten met teflon stopjes en waarin een Hg-druppeltje aangebracht wordt. Zo'n permeatiebuisje wordt gebracht in een U-vormige glazen buis, voor de helft gevuld met rashidringen, waardoor een inert gas (Ar) stroomt, en die gedompeld is in een gethermostatiseerd waterbad ( $\pm 0,1$  °C) (MP-5, Julabo Labortechnik GmbH) [O'Keeffe, 1966; Scaringelli, 1970]. Dankzij zijn vluchtigheid zal het Hg doorheen de wand van het permeatiebuisje kunnen diffunderen, waarna het met het Ar-gas wordt meegevoerd en aldus een Ar-stroom ontstaat, die beladen is met een hoeveelheid kwik. Deze Hg-spike wordt eerst naar de oven geleid en dan naar de ICP-massaspectrometer. Door de spike eerst door de oven te leiden, wordt die aan het temperatuurprogramma en dus aan dezelfde condities als het monster onderworpen. Voor de bepaling van het emissiedebiet werd aan de uitgang van de U-buis een goudgecoate silicagelabsorber gekoppeld, waarop het Hg geïncubeerd werd, waarna de hoeveelheid Hg, na tweetrapsdesorptie, gedetecteerd werd met CVAAS en CVAFS (zie § 3.2.4.3.). Aan de hand van de bemonsteringsduur en het verkregen resultaat kon dan het emissiedebiet berekend worden. Verschillende materialen en lengtes voor buisjes werden uitgetest om het gewenste emissiedebiet te verkrijgen. Om een idee te krijgen over de vereiste grootteorde van dit debiet, werd het signaalprofiel van TORT-2 bekeken. Hierin werd voor MeHg een piek verkregen die zich uitstrekt over 15-20 s. Wetende dat de hoeveelheid MeHg aanwezig in 1 mg TORT-2 ongeveer 150 pg is en dat een spike verkregen dient te worden van dezelfde grootteorde, is een emissiedebiet tussen 7,5 en 10 pg s<sup>-1</sup> of tussen 0,45 en 0,6 ng min<sup>-1</sup> aangewezen. Eens het geschikte materiaal en de lengte van de permeatiebuis voorhanden was, kon nagegaan worden of het emissiedebiet ervan voldoende stabiel bleef. Alle experimenten hieromtrent werden eerst uitgevoerd met natuurlijk kwik, waarna kon overgegaan worden op isotopisch aangerijkt Hg.

### 6.4.2. Uittesten materialen voor permeatiebuisje

Polyethyleen en teflon werden als materialen onderzocht. In Tabel 6.7. zijn de eerste resultaten hiervoor verkregen, weergegeven. Meerdere resultaten voor eenzelfde materiaal werden op verschillende dagen verkregen. Gezien de onstabiele en de verlaging van de emissiedebieten na een tijd werden langere buisjes gebruikt voor verder onderzoek.

**Tabel 6.7.** Emissiedebieten voor permeatiebuisjes van verschillend materiaal.

Materiaal	Emissiedebiet / ng Hg min <sup>-1</sup>
- PE; lengte: 4 cm, inw. Ø 4,15 mm; uitw. Ø 6,4 mm; 0,1011 g Hg	1,140 ± 0,026 RSD = 1,8 % (n=5)
- waterbad: 20 °C	0,94 ± 0,15 RSD = 10 % (n=4)
- PE; lengte: 2,3 cm; inw. Ø 4,15 mm; uitw. Ø 6,4 mm; 0,1011 g Hg	0,178 ± 0,010 RSD = 3,4 % (n=6)
- waterbad: 20 °C	0,263 ± 0,014 RSD = 3,3 %
- Teflon; lengte: 4,2 cm; inw. Ø 2,5 mm; uitw. Ø 3,2 mm; 0,0407 g Hg	0,277 ± 0,014 RSD = 3,3 % (n=4)
- waterbad: 20 °C	0,217 ± 0,042 RSD = 12 % (n=4)

Naast de lengte en het soort materiaal van de permeatiebuisjes, werd al gauw duidelijk dat de temperatuur en meer bepaald de omgevingstemperatuur een belangrijke invloed had op het emissiedebiet. In Tabel 6.8. worden meer resultaten weergegeven.

**Tabel 6.8.** Emissiedebieten voor permeatiebuisjes van verschillend materiaal.

Parameters	AAS / ng Hg min <sup>-1</sup>	AFS / ng Hg min <sup>-1</sup>
- Teflon; lengte 11,3 cm; inw. Ø 2,5 mm; uitw. Ø 3,2 mm; 0,0407 g Hg	0,278 s = 0,043 RSD = 15 % (n=4)	0,315 s = 0,029 RSD = 9,1 % (n=4)
- waterbad: 20 °C	0,333 s = 0,046 RSD = 14 % (n=6)	0,381 s = 0,053 RSD = 14 % (n=6)
- PE; 11,9 cm; inw. Ø 4,15 mm; uitw. Ø 6,4 mm; 0,1011 g Hg	0,733 s = 0,011 RSD = 1,5 % (n=4)	0,741 s = 0,023 RSD = 3,2 % (n=4)
- waterbad: 20 °C	0,762 s = 0,030 RSD = 3,9 % (n=4)	
- PE; 8,7 cm inw. Ø 4,15 mm; uitw. Ø 6,4 mm; 0,1011 g Hg	0,604 s = 0,038 RSD = 6,3 % (n=5)	0,559 s = 0,063 RSD = 11 % (n=5)
- waterbad: 20 °C	0,604 s = 0,011 RSD = 1,8 % (n=5)	0,612 s = 0,011 RSD = 1,9 % (n=5)
ΔT = 1,3 °C	0,567 s = 0,102 RSD = 18 % (n=7)	0,557 s = 0,051 RSD = 9,1 % (n=7)
ΔT = 1 °C		
ΔT = 1,8 °C		

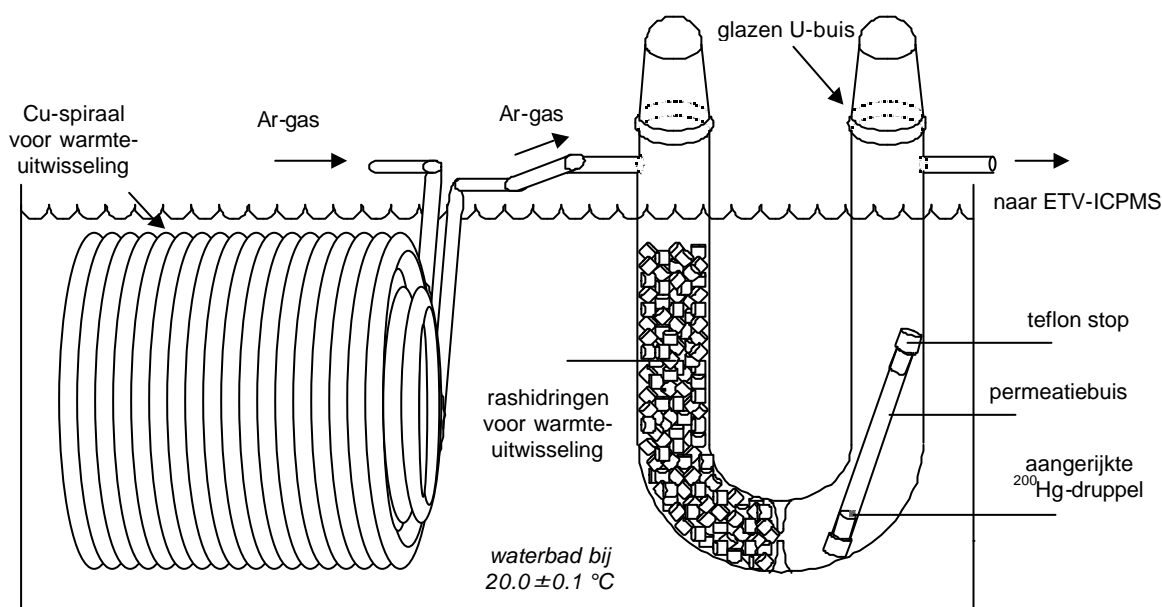


Als uiteindelijk materiaal werd voor PE gekozen, met een lengte van 8,7 cm. Voor dit materiaal worden ook de variaties in de omgevingstemperatuur ( $\Delta T$ , gedurende een periode van minstens een aantal uren, tijdens dewelke de metingen werden uitgevoerd) weergegeven. Hieruit valt af te leiden dat deze een invloed heeft op de precisie van de metingen, en dus ook op het emissiedebiet zelf.

Daarom werden nog een aantal maatregelen getroffen om de invloed van de omgevingstemperatuur, en dus van de temperatuur van het Ar-gas, te minimaliseren.

- 1) Naast de U-buis werd een koperen spiraal (koperen buis met 4 mm inw.  $\varnothing$ , 6 mm uitw.  $\varnothing$ , lengte  $\sim 10$  m, gewonden als een spiraal met  $\varnothing$  van 8 cm in een spiraal met  $\varnothing$  van 10 cm) in het waterbad geplaatst waardoor het Ar-gas wordt gestuurd vooraleer het in de U-buis wordt geïntroduceerd. Deze constructie laat zoveel warmte-uitwisseling als mogelijk toe, wat bijdraagt tot een constante gastemperatuur.
- 2) De opstelling werd geplaatst in een gethermostatiseerde omgeving, zodat er minder fluctuaties voorkomen in de omgevingstemperatuur en dus in de temperatuur van het Ar-gas.
- 3) Er werd zo dicht mogelijk gewerkt bij kamertemperatuur.

In Figuur 6.7. is de uiteindelijke opstelling weergegeven, die voor de verdere experimenten gebruikt werd.



**Figuur 6.7.** Opstelling voor de generatie van de Hg-spike [Gelaude, 2002].

### 6.4.3. Invloed temperatuur op emissiedebiet permeatiebuis

De temperatuur heeft een grote invloed op het emissiedebiet en het verband tussen beide wordt gegeven door [VICI, 2003]:

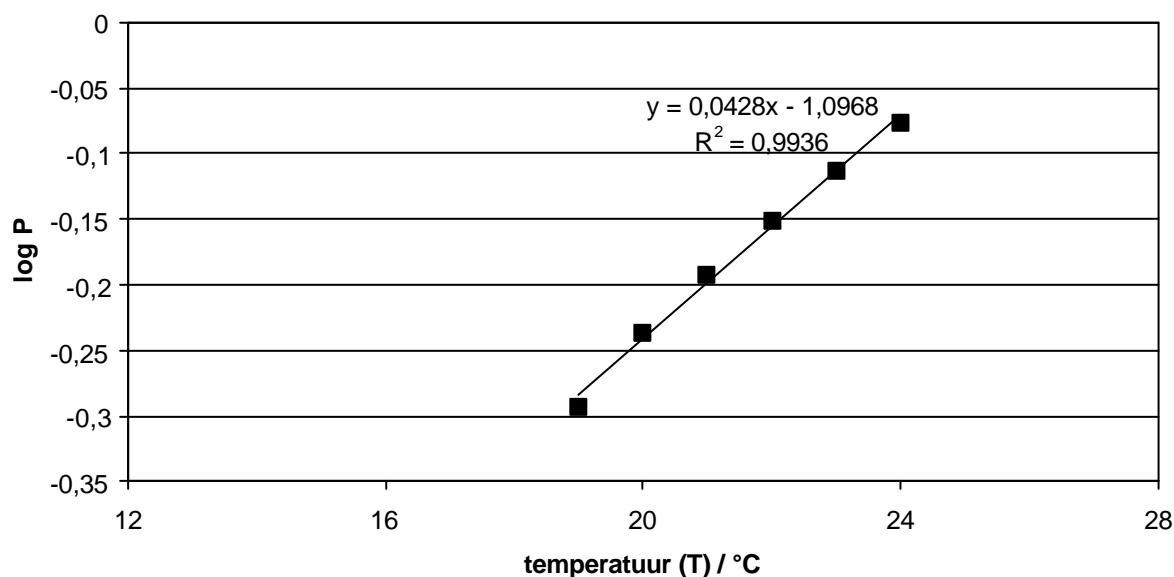
$$\log P = \log P_0 + a(T - T_0)$$

waarin:  $P_0, P$  = het emissiedebiet bij respectievelijk  $T_0, T$

$a$  = temperatuurscoëfficiënt karakteristiek voor de permeatiebuis

Voor commercieel verkrijgbare permeatiebuizen varieert de temperatuurscoëfficiënt tussen 0,030 en 0,034 °C<sup>-1</sup>. Hieruit kan afgeleid worden dat een stijging van 1 °C reeds overeenkomt met een stijging van 10% inzake emissiedebiet. Vandaar dat het zo belangrijk is dat de temperatuur zo constant mogelijk gehouden wordt. Dit verklaart ook de eerder verkregen schommelingen in emissiedebieten bij het uittesten van de materialen voor het permeatiebuisje. Deze werden uitgevoerd zonder koperen spiraal en in een niet-gethermostatiseerde omgeving waar de temperatuur grote schommelingen onderging (metingen in zomer uitgevoerd).

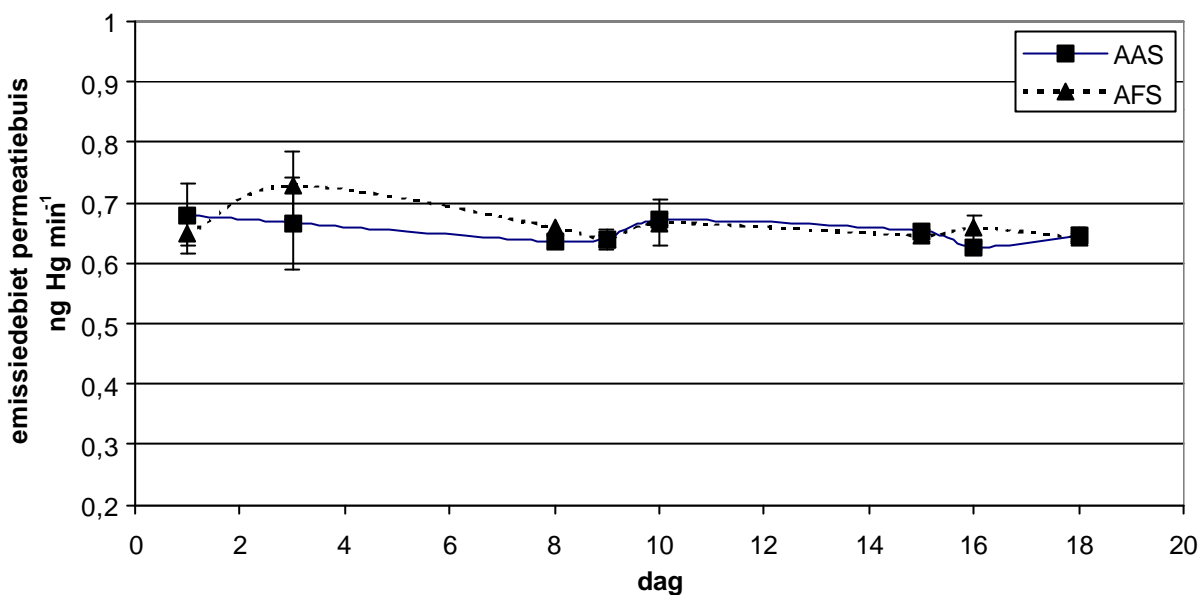
Het verband tussen het emissiedebiet  $P$  van het permeatiebuisje en de temperatuur is weergegeven in Figuur 6.8. Uitzetting van het logaritme van het emissiedebiet in functie van de temperatuur voor het uitgekozen permeatiebuisje geeft een lineaire curve met temperatuurscoëfficiënt van dezelfde grootteorde als deze voor commercieel verkrijgbare buisjes.



**Figuur 6.8.** Verband tussen het emissiedebiet en de temperatuur voor PE permeatiebuisje (lengte 8,7 cm; inw. Ø 4,15 mm; uitw. Ø 6,4 mm) met natuurlijk Hg.

#### 6.4.4. **Stabiliteit emissiedebiet permeatiebuisje met natuurlijk Hg**

De stabiliteit werd nagegaan door het emissiedebiet te meten gedurende een aantal dagen. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Figuur 6.9. De overeenkomst tussen AAS en AFS is uitstekend en de stabiliteit ook. Het emissiedebiet varieert minder dan 3% voor AAS en minder dan 4,5% voor AFS gedurende een periode van 18 dagen.



**Figuur 6.9.** Stabiliteit van emissiedebiet van permeatiebuisje met natuurlijk Hg gedurende 18 dagen.

Hieruit konden we besluiten dat de opstelling geschikt was voor het beoogde doel en dat kon worden overgegaan op isotopisch aangerijkt Hg om in dezelfde omstandigheden een stabiele isotopisch aangerijkte Hg-spike te bekomen.

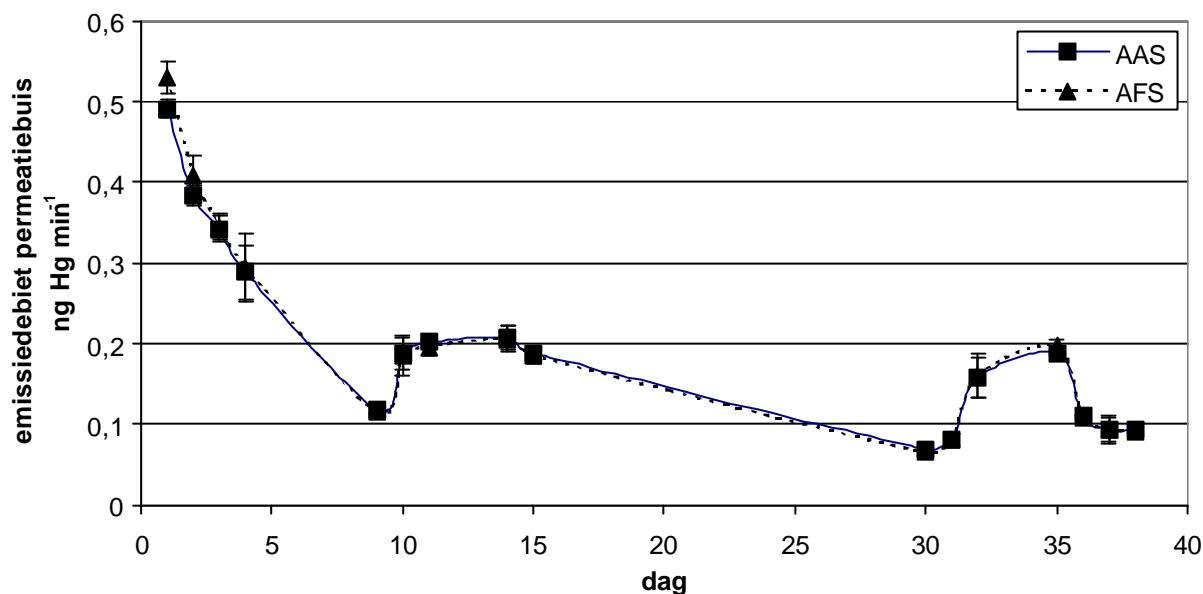
#### 6.4.5. **Permeatiebuisje met isotopisch aangerijkt Hg**

Voor de generatie van de isotopisch aangerijkte Hg-spike, werd eenzelfde PE-buisje gebruikt. Hiervoor hadden we 25 mg vloeibaar, isotopisch aangerijkt elementair Hg (96,736% <sup>200</sup>Hg; Eurisotop, Frankrijk) ter beschikking. Met het oog op een accurate en precieze bepaling van de isotopenverhouding van de spike, dienen beide isotopen voldoende van de blanco te verschillen. Daartoe werd een deel van het isotopisch aangerijkte Hg gemengd met een kleinere hoeveelheid metallisch Hg met natuurlijke isotopische samenstelling en in het busje aangebracht (totale hoeveelheid Hg ~10 mg), waarna dit busje in dezelfde opstelling geplaatst werd.

### 6.4.5.1. Stabiliteit emissiedebiet permeatiebuisje met isotopisch aangerijkt Hg

#### 6.4.5.1.1. Stabiliteit emissiedebiet oorspronkelijk permeatiebuisje isotopisch aangerijkt Hg

Ook hier werd de stabiliteit van het emissiedebiet nagegaan door dit te meten op verschillende tijdstippen gedurende een lange periode. In Figuur 6.10. zijn de resultaten weergegeven.



**Figuur 6.10.** Stabiliteit van het emissiedebiet van het permeatiebuisje met isotopisch aangerijkt Hg.

Zoals uit de figuur blijkt, was het emissiedebiet van het permeatiebuisje met isotopisch aangerijkt Hg na 38 dagen nog steeds niet stabiel. Nochtans werden dezelfde condities als voor het permeatiebuisje met natuurlijk Hg angewend. Als oorzaken hiervan werden twee hypothesen onderzocht, nl. een contaminatieprobleem of een onverzadigdheid binnenin het busje, daar er met een kleinere hoeveelheid Hg gewerkt werd dan voor de experimenten met natuurlijk Hg.

#### 6.4.5.1.2. Onderzoek naar contaminatie

Om na te gaan of er al dan niet contaminatie in de opstelling geslopen was, werd het permeatiebuisje uit de opstelling verwijderd. Ar-gas werd door de opstelling gevoerd en de concentratie aan Hg erin werd bepaald. In Tabel 6.9. zijn de resultaten weergegeven. Hieruit kon besloten worden, dat er geen significante contaminatie in de opstelling was en dat de oorzaak van het stabiliteitsprobleem van het emissiedebiet elders diende gezocht te worden.

**Tabel 6.9.** Blancowaarden Ar-gas doorheen opstelling generatie Hg-damp.

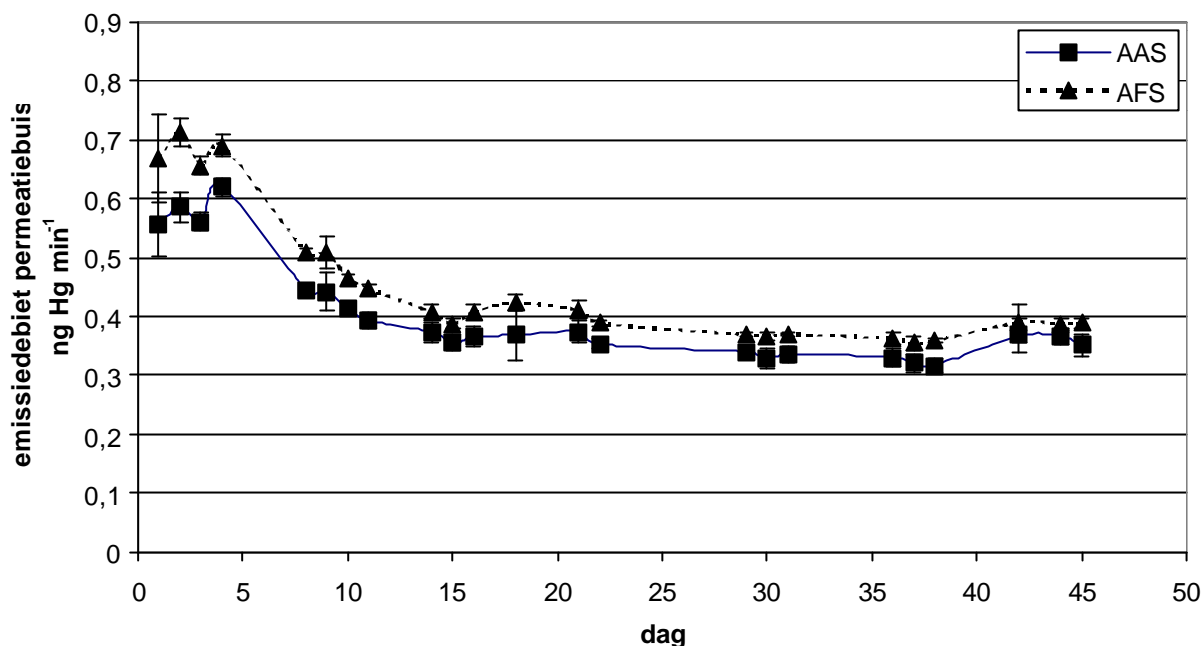
	<b>AAS / pg min<sup>-1</sup></b>	<b>AFS / pg min<sup>-1</sup></b>
met permeatiebuisje	44	45
zonder permeatiebuisje	1,2 s = 0,68 (n = 6)	0,95 s = 0,58 (n = 6)

#### **6.4.5.1.3. Onverzadigdheid binnenin het permeatiebuisje**

De hoeveelheid Hg binnenin het buisje is zeer klein ten opzichte van het volume van het permeatiebuisje, wat het mogelijk zou kunnen maken dat de atmosfeer binnenin het permeatiebuisje niet verzadigd is aan Hg. Ruw geschat komt 10 mg Hg overeen met 1 µl, terwijl het volume binnenin het permeatiebuisje ongeveer 1 ml is, wat dus een factor 1000 hoger is. Vergelijken we de oppervlaktes van de twee, dan komt die van de permeatiebuis overeen met 11 cm<sup>2</sup>, terwijl die van het Hg-druppeltje overeenkomt met 5 mm<sup>2</sup>, wat ruim een factor 200 kleiner is. In de experimenten met het natuurlijk Hg werden hoeveelheden gebruikt die 4 tot 10 keer groter waren. Gezien de kleine hoeveelheid aangerijkt Hg beschikbaar en de kostprijs ervan, werd geopteerd om het permeatiebuisje in te korten tot 4,6 cm en het Hg te filtreren door een klein gaatje in een Whatman filter, om eventueel geoxideerd Hg te verwijderen en na te gaan of hiermee het stabiliteitsprobleem kon worden opgelost.

#### **6.4.5.1.4. Stabiliteit emissiedebiet nieuw permeatiebuisje met isotopisch aangerijkt Hg**

In Figuur 6.11. zijn de emissiedebieten, gemeten over verschillende dagen gedurende een lange periode, weergegeven. Hierin wordt getoond dat na ongeveer 10 dagen, het emissiedebiet stabiel werd (aangetoond gedurende een periode van meer dan 30 dagen), wat dus kan doen besluiten dat de oorspronkelijke instabiliteit van het emissiedebiet inderdaad te wijten was aan onverzadigdheid binnenin het permeatiebuisje. Er dook hier echter een ander probleem op. De overeenkomst tussen de emissiedebieten bepaald met AAS kwamen niet goed overeen met deze bekomen door AFS.

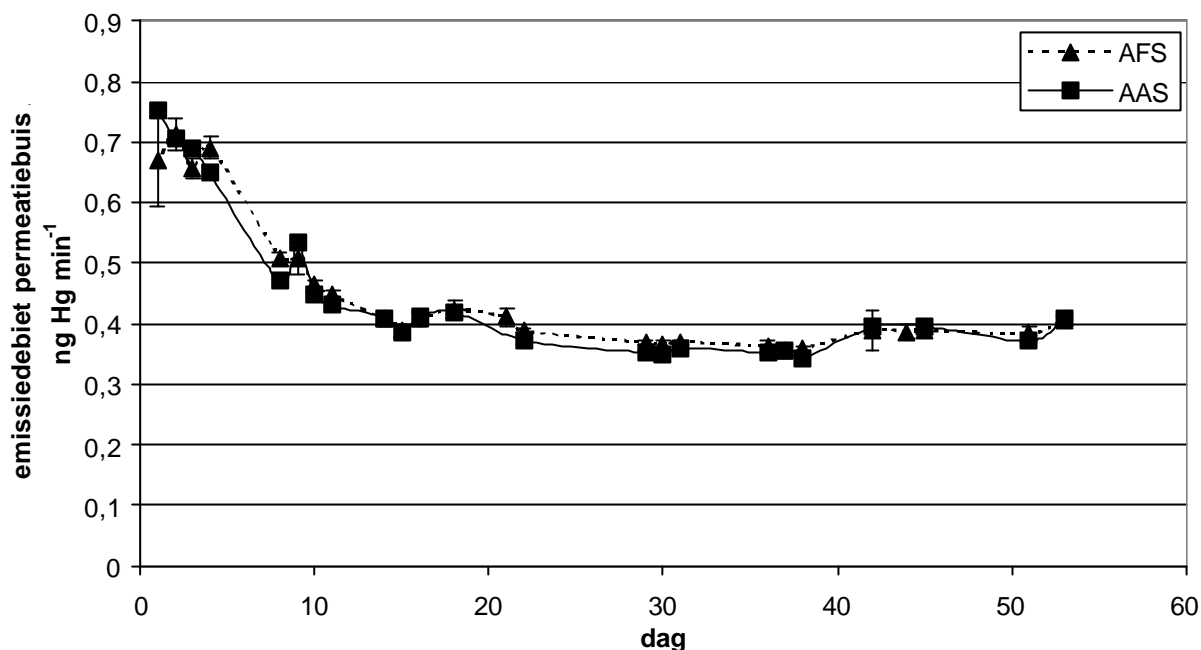


**Figuur 6.11.** Stabiliteit van emissiedebiet van permeatiebuisje met isotopisch aangerijkt Hg, bepaald via AAS en AFS.

Er werd vastgesteld dat er een lineaire correlatie bestond tussen de hoeveelheid bemonsterd Hg (en dus de bemonsteringsduur) en de afwijking tussen de hoeveelheid Hg bekomen met AAS en AFS. Hoe langer de bemonsteringsduur was, hoe kleiner het bekomen emissiedebiet was voor AAS. Voor AFS kon geen duidelijke trend waargenomen worden. Uitzetten van de emissiedebieten in functie van de bemonsteringsduur voor een bepaalde dag en lineaire regressie van de punten met extrapolatie naar een bemonsteringsduur van 0 min leidde tot een gecorrigeerde waarde voor het emissiedebiet (intercept). In Figuur 6.12. worden de resultaten hiervan vergeleken met de AFS-waarden. Hier kan gezien worden dat deze correctie voor de AAS-waarden leidt tot goede overeenkomst met de emissiedebieten bekomen met AFS en dat de variatie op het emissiedebiet gedurende 2 maanden kleiner is dan 7% (Tabel 6.10.).

**Tabel 6.10.** Emissiedebiet permeatiebuisje met isotopisch aangerijkt Hg gedurende 2 maanden.

AAS / ng min <sup>-1</sup>	AFS / ng min <sup>-1</sup>
0,379	0,386
s = 0,026	s = 0,020
RSD = 6,9%	RSD = 5,2%
(n = 15)	(n = 17)



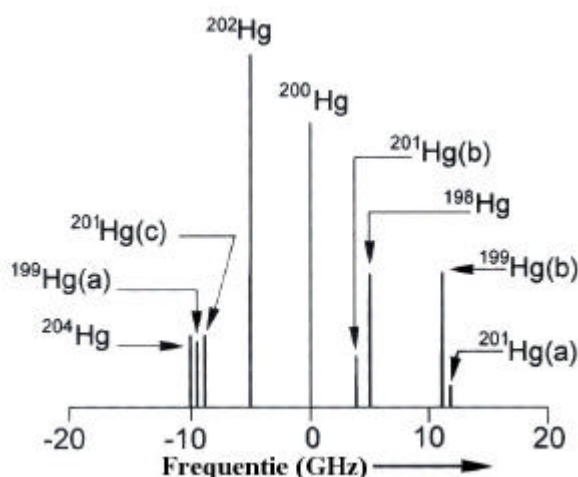
**Figuur 6.12.** Stabiliteit emissiedebiet permeatiebuisje met isotopisch aangerijkt Hg bepaald via AAS (met correctie naar 0 s bemonsteringsduur) en AFS.

#### 6.4.5.2. Invloed gewijzigde isotopische samenstelling (aanrijking) op AAS-sigitaal

Vanzelfsprekend werd verder onderzoek verricht naar dit verschil tussen AAS en AFS. Er werd onderzocht of dit te wijten was aan een defect van het AAS-toestel en of dit te wijten was aan een eventueel negatieve interferentie op het AAS-sigitaal. Bemonstering van lucht in het laboratorium leidde niet tot significante verschillen tussen resultaten bekomen voor AAS en AFS, wat er op wees dat er niks mis was met de apparatuur. Ook voor de bemonstering van Argas geleid door de opstelling met het permeatiebuisje met natuurlijk Hg werden geen significante verschillen vastgesteld tussen AAS en AFS. Hieruit kan afgeleid worden dat er in de opstelling niets aanwezig was dat tot een negatieve interferentie op het AAS-sigitaal kon leiden, en dat de enig mogelijke oorzaak van deze discrepantie in de gewijzigde isotopische samenstelling dient gezocht. Dit kan gestaafd worden met volgende theorie.

Een groot aantal spectrale lijnen vertoont een hyperfijne structuur. Een dergelijke structuur bestaat uit verscheidene componenten met verschillende intensiteiten, die zo dicht bijeen liggen dat ze enkel van elkaar kunnen onderscheiden worden door instrumenten met een hoge resolutie onder speciale experimentele condities. Voor mono-isotopische elementen komt de hyperfijne structuur voort uit de magnetische interactie van elektronen met nucleaire momenten. Het nucleair moment is samengesteld uit het magnetisch moment van de atomaire kern en het minder belangrijke elektrisch quadropool moment. Dit laatste is het gevolg van de

afwijking van de kern van een sferische vorm. Nog een oorzaak van hyperfijne structuur wordt gevonden in massa-effecten veroorzaakt door verschillende isotopen van een element. In contrast met de eerder beschreven effecten van hyperfijne structuur, beïnvloeden isotopeneffecten niet een enkel geïsoleerd atoom, maar spruiten deze voort uit de verschillende spectra van de verscheidene isotopen. Voor een element met verschillende isotopen, heeft elk van deze isotopen zijn eigen spectrum. De isotopensplitsing van de Hg-lijn bij 253,65 nm is weergegeven in Figuur 6.13. [Welz, 1999].



**Figuur 6.13.** De isotopensplitsing van de Hg-lijn bij 253,65 nm.

De afwijkingen van de golflengte van de isotopen t.o.v. de  $^{200}\text{Hg}$ -lijn zijn weergegeven in Tabel 6.11. [Osborn, 1955].

**Tabel 6.11.** Afwijking van de golflengte.

Afwijking golflengte t.o.v. $^{200}\text{Hg}$ -lijn / pm	Isotopische bijdrage
-2,48	$^{199}\text{Hg}$ , $^{201}\text{Hg}$
-0,98	$^{198}\text{Hg}$ , $^{201}\text{Hg}$
0	$^{200}\text{Hg}$
+1,15	$^{202}\text{Hg}$
+2,225	$^{199}\text{Hg}$ , $^{201}\text{Hg}$ , $^{204}\text{Hg}$

Isotopeneffecten in optische spectroscopie kunnen onderverdeeld worden in normale en specifieke massa-effecten, nucleaire volume-effecten (veldisotopeneffecten) en hyperfijne splitsing.

Het normale massa-effect komt voort uit de beweging van de kern en de elektronenschil rond het massacentrum. De resulterende golflengteverschuiving,  $\Delta\lambda$ , tussen twee isotopen van een element kan afgeleid worden uit [Welz, 1999]:



$$\mathbf{DI} = \mathbf{I} \frac{m_e}{m_p} \left( \frac{A_1 - A_2}{A_1 \cdot A_2} \right)$$

waarbij  $m_e$ ,  $m_p$  = de massa van het elektron, respectievelijk proton

$A_1$ ,  $A_2$  = de relatieve atoommassa's van de betrokken isotopen

Dit effect is te wijten aan de beweging van de kern en kan spectroscopisch gemeten worden voor atomen met een atoomnummer tot  $Z = 40$ . De lijnen voor het zwaardere isotoop verschuiven naar kortere golflengtes.

Het nucleair volume-effect spruit voort uit de afwijking van het elektrisch veld geproduceerd door de kern van een puntlading, te wijten aan het eindig volume van de kern. Enkel de elektronen in de dichte nabijheid van de kern (s-elektronen, en in mindere mate  $p_{1/2}$ -elektronen) worden beïnvloed door deze kleine afwijkingen en termverschuivingen zijn evenredig met de probabilliteit van hun locatie t.o.v. de kern. De verschuiving tussen achtereenvolgende isotopen vergroot met massa en de lijnen van de zwaardere isotopen bevinden zich meestal bij de kortere golflengtes. Dit effect kan dus geobserveerd worden voor elementen met een hoge relatieve atoommassa, zoals kwik [Ganayev, 1992; Osborn, 1955].

Deze effecten werden gedetailleerd beschreven door Breene [Breene, 1961] en King [King, 1984].

Zoals reeds vermeld in § 3.2.2.2., is afwijking van de wet van Beer mogelijk wanneer lijnen van meer dan één transitie van het element binnen de spectrale bandbreedte van de monochromator liggen. Dit is in principe ook het geval wanneer spectrale lijnen hyperfijne structuur vertonen, waardoor de absorptie lager is dan verwacht. Als gevolg hiervan kan de wet van Beer (vergelijking 3.6.) geschreven worden als:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \mathbf{r} \cdot k' \cdot c$$

waarin:  $\mathbf{r}$  = correctiefactor voor de verlaging in absorptie

Deze correctiefactor bestaat uit een correctie voor het nucleair spineffect en voor het isotopeneffect. Wanneer enkel dit laatste effect beschouwd wordt, zijn de verhoudingen van de lijnintensiteiten van de bron en van de absorpties enkel afhankelijk van de verhoudingen van de abundanties:

$$I_{0,1}:I_{0,2}:I_{0,3}:\dots = \mathbf{G}_1: \mathbf{G}_2: \mathbf{G}_3:\dots$$

waarbij:  $I_{0,i}$  = uitgezonden lichtintensiteit van de  $i^{\text{de}}$  isotoop

$\mathbf{G}_i$  = abundantie van isotoop  $i$

Een enkel isotoop kan een aantal componenten hebben als gevolg van het nucleair spineffect. Wanneer ook het nucleair spineffect in rekening gebracht wordt, dan wordt:

$$I_{0,1}:I_{0,2}:I_{0,3}:\dots = \mathbf{w}_1:\mathbf{w}_2:\mathbf{w}_3:\dots$$

waarbij de fractie  $w_i$  voor component  $i$  gegeven wordt door:

$$\mathbf{w}_i = \mathbf{G}_i \cdot \mathbf{h}_i$$

waarin:  $\mathbf{h}_i =$  fractie voor component  $i$  (verhouding van de intensiteit van component  $i$  t.o.v. de som van de intensiteiten van alle componenten als gevolg van de nucleaire spin)

Wanneer met deze fractie rekening gehouden wordt voor zowel de totale geëmitteerde straling als de absorptie en aangezien de totale lichtintensiteit na doorgang door het absorberend medium gelijk is aan de som van de doorgelaten intensiteiten van de individuele componenten (indien deze niet buiten de spectrale bandbreedte vallen), dan wordt na reeksontwikkeling de doorgelaten lichtintensiteit  $I$  gegeven door:

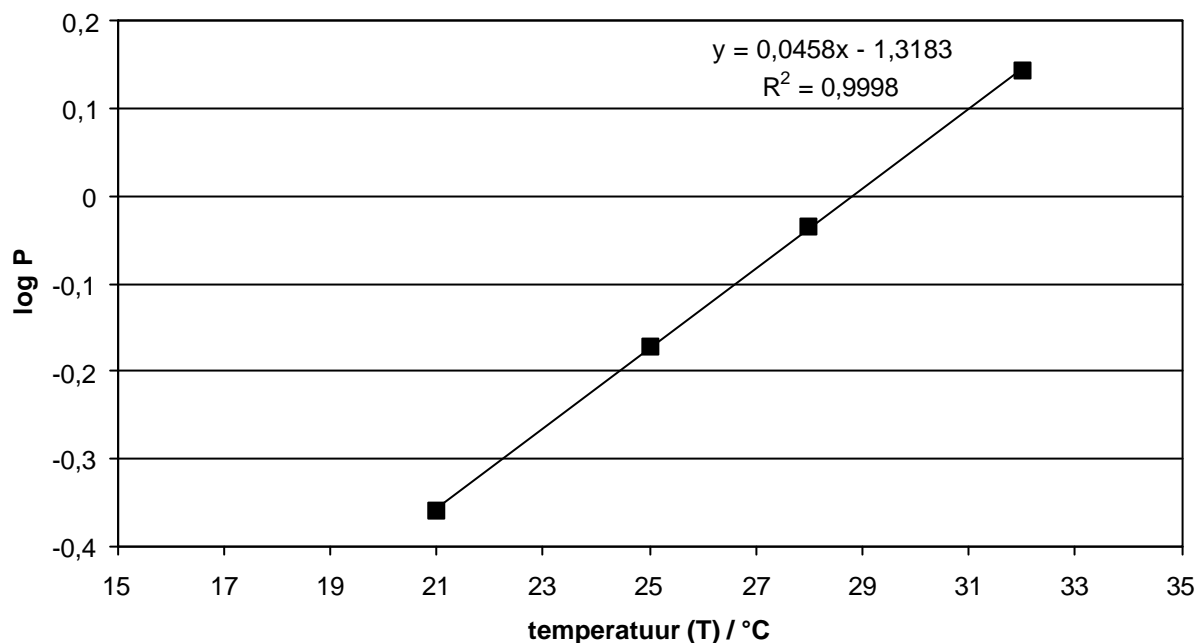
$$I = I_0 \cdot e^{-\sum w_i^2 \cdot kc}$$

Hierbij werd verondersteld dat de individuele componenten van de hyperfijne structuur niet te veel overlappen. In dit geval is de correctiefactor  $r = \sum w_i^2$ . Bekijken we de isotopensplitsing van de Hg-lijn bij 253,65 nm (Figuur 6.13.), dan is dit niet het geval en wordt deze factor nog uitgebreid. Voor verdere details wordt naar meer gespecialiseerde literatuur verwezen [Winefordner, 1964; van Gelder, 1970; Wagenaar, 1974].

Aangezien voor het natuurlijk Hg geen afwijking van lineariteit kon worden vastgesteld in het aangewende concentratiegebied, zal deze correctiefactor nagenoeg 1 zijn. Door wijziging echter van de isotopische samenstelling is het goed mogelijk dat deze factor verder van 1 afwijkt, waardoor te lage concentraties verkregen werden (zonder correctiefactor). Dit kan tevens ook verklaren waarom met toenemende hoeveelheid (of concentratie) aan isotopisch aangrijkt Hg de afwijking tussen de hoeveelheid Hg bekomen met AAS en AFS toenam en dit volgens een lineair verband.

### 6.4.5.3. Invloed temperatuur op emissiedebiet

Net zoals bij het permeatiebuisje met natuurlijk Hg, werd voor dit permeatiebuisje de invloed van de temperatuur op het emissiedebiet nagegaan. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Figuur 6.14.



**Figuur 6.14.** Verband tussen emissiedebiet P van permeatiebuisje met isotopisch aangerijkt Hg en de temperatuur.

Ook hier wordt een lineair verband gekregen en een temperatuurscoëfficiënt vergelijkbaar met deze verkregen voor het permeatiebuisje met natuurlijk Hg.

### 6.4.5.4. Bepaling isotopische samenstelling aangerijkte Hg-spike

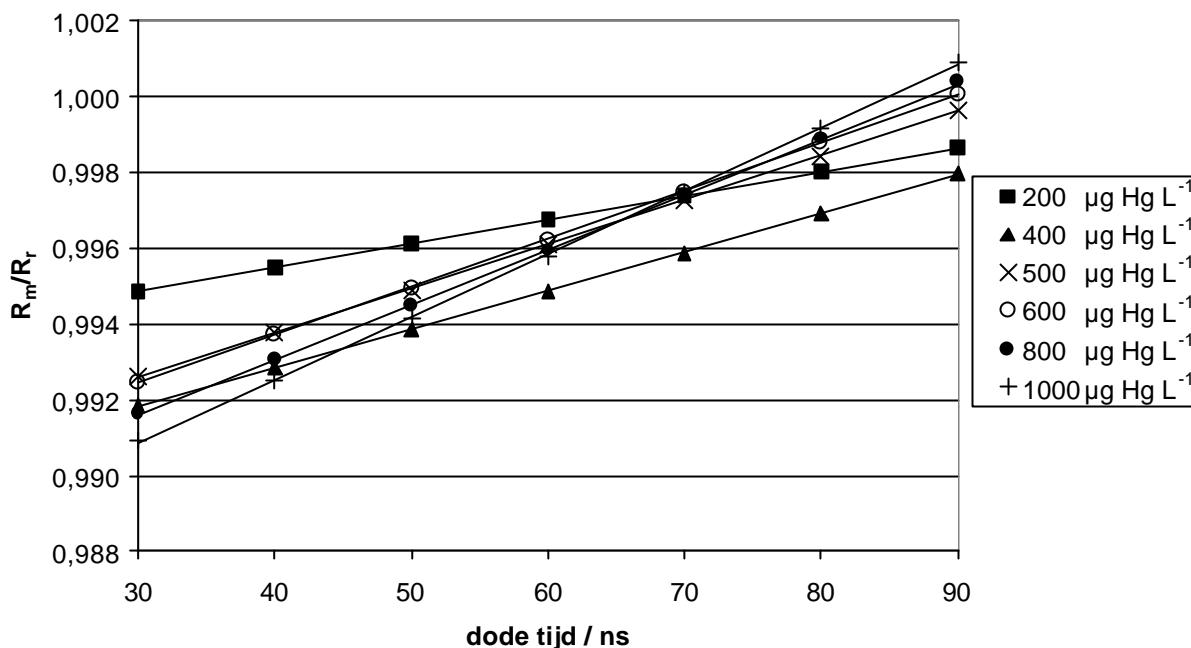
#### 6.4.5.4.1. Bepaling van de dode tijd van de ICP-massaspectrometer

Voor de accurate bepaling van isotopenverhoudingen is het steeds noodzakelijk om te corrigeren voor de dode tijd van het detectiesysteem. Telkens wanneer een ion een elektronenpuls genereert in de detector, volgt een korte periode (enkele tientallen ns) waarbinnen het detectiesysteem geen ander ion kan detecteren en als het ware dood is voor invallende ionen. Daarom spreekt men van de dode tijd van een detectiesysteem. Het verband tussen de echte telcadans ( $I_e$ ) en de gemeten telcadans  $I_w$  (aantal tellen per seconden) bij een bepaalde dode tijd van de detector  $t$  (in s) wordt gegeven door [Knoll, 2000]:

$$I_e = I_w / (1 - I_w \cdot t)$$

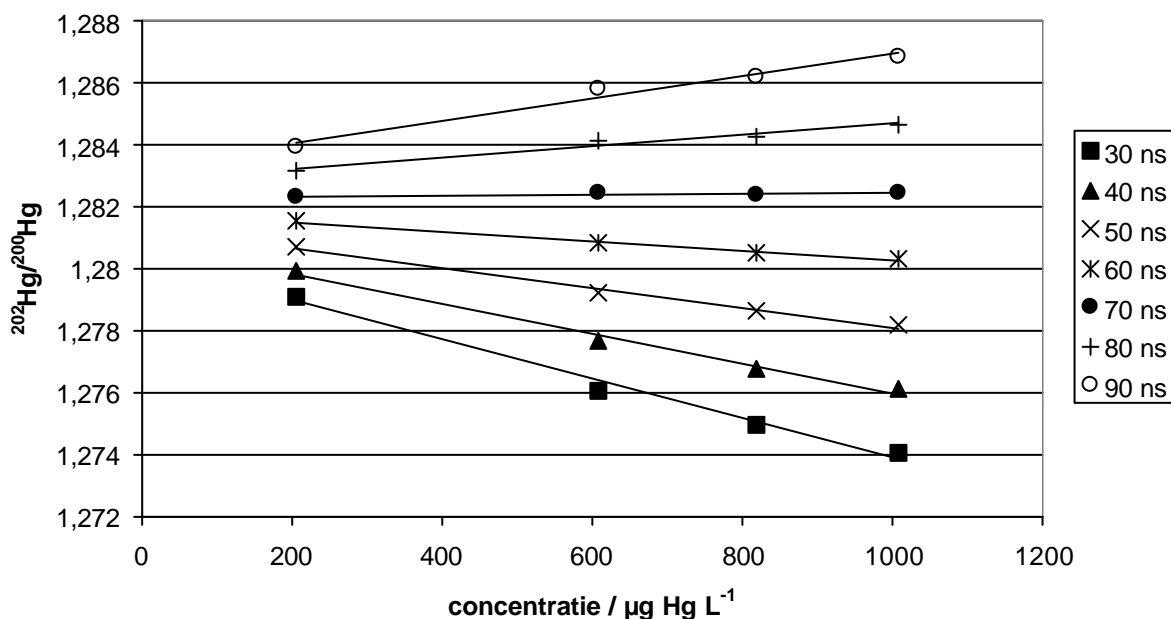
Hieruit blijkt dat het effect van de dode tijd belangrijker wordt naarmate de gemeten telcadans toeneemt. Dit houdt in dat de gemeten isotopenverhoudingen van twee isotopen kunnen variëren, afhankelijk van de dode tijd en dat het verschil tussen isotopenverhoudingen groter kan zijn dan de precisie waarmee isotopenverhoudingen gemeten kunnen worden. Een accurate bepaling van de dode tijd is dus belangrijk, vooral in die gevallen waarin het verschil in abundantie tussen beide isotopen groot is.

Er bestaan verschillende manieren om de dode tijd van een detectiesysteem experimenteel te bepalen [Nelms, 2001]. In dit werk werden twee verschillende methodes gebruikt. In een eerste methode [Russ, 1989] worden voor een aantal standaarden met verschillende concentraties isotopenverhoudingen gemeten, voldoende sterk verschillend van 1, en verwerkt zoals weergegeven in Figuur 6.15. Gezien de massa-afhankelijkheid van de dode tijd voor het gebruikte detectiesysteem (elektronenvermenigvuldiger van het posthoornvormige continue 'channeltron' type) bij de Elan 5000 massaspectrometer [Vanhaecke, 1998] en de mogelijkheid dat ook de ionisatiepotentiaal van het invallend ion het aantal secundaire ionen vrijgekomen door botsing met de detectorwand kan beïnvloeden [La Lau, 1970], werd geopteerd om voor de experimenten Hg-standaarden (ICP) te gebruiken. De isotopische samenstelling van Hg in de natuur is constant, in tegenstelling tot die van Pb, waarvoor een gecertificeerde standaard dient gebruikt te worden. Er werden Hg-standaardoplossingen met concentraties variërend van 200 tot 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  in 1%  $\text{HNO}_3$  aangewend, waarvoor telkens de isotopenverhouding  $^{202}\text{Hg}/^{200}\text{Hg}$  (bij een dodetijdsinstelling van 0 ns) gemeten werd met PN-ICPMS. De isotopenverhoudingen werden voor elke standaard berekend (gecorrigeerd) voor een dode tijd van 30 tot 90 ns. De verhouding van de gecorrigeerde isotopenverhouding  $R_m$  tot de echte isotopenverhouding  $R_r$  werd voor elke standaard uitgezet in functie van de dode tijd. Hoe groter de concentratie van de standaard is, hoe groter het effect van de dode tijd en dus hoe steiler de bekomen curve zal zijn. In het ideale geval snijden de verschillende curves van de verschillende standaarden in één punt. Projectie van dit punt op de abscis levert de experimenteel bepaalde dode tijd. In de praktijk, gebeurt het echter vaak dat door experimentele onzekerheid de verschillende curves elkaar in verschillende punten snijden, wat ook hier het geval is. Daarom wordt het gemiddelde van de verschillende snijpunten genomen en de overeenkomstige standaardafwijking berekend. Gezien de curve voor de 400  $\mu\text{g L}^{-1}$  standaard een sterk afwijkend gedrag vertoont t.o.v. de andere curven, werd deze niet in beschouwing genomen. Er werd (na verwerping van 1 uitbijter) een gemiddelde van  $69 \pm 2$  ns bekomen voor de dode tijd. Uit de figuur kan ook nog een schatting gemaakt worden van de mate waarin massadiscriminatie optreedt (zie § 6.4.5.4.2.). Deze is ongeveer 0,3% gezien de verhouding  $R_m/R_r$  ongeveer 0,997 bedraagt bij de snijpunten van de curven met een dode tijd van 69 ns.

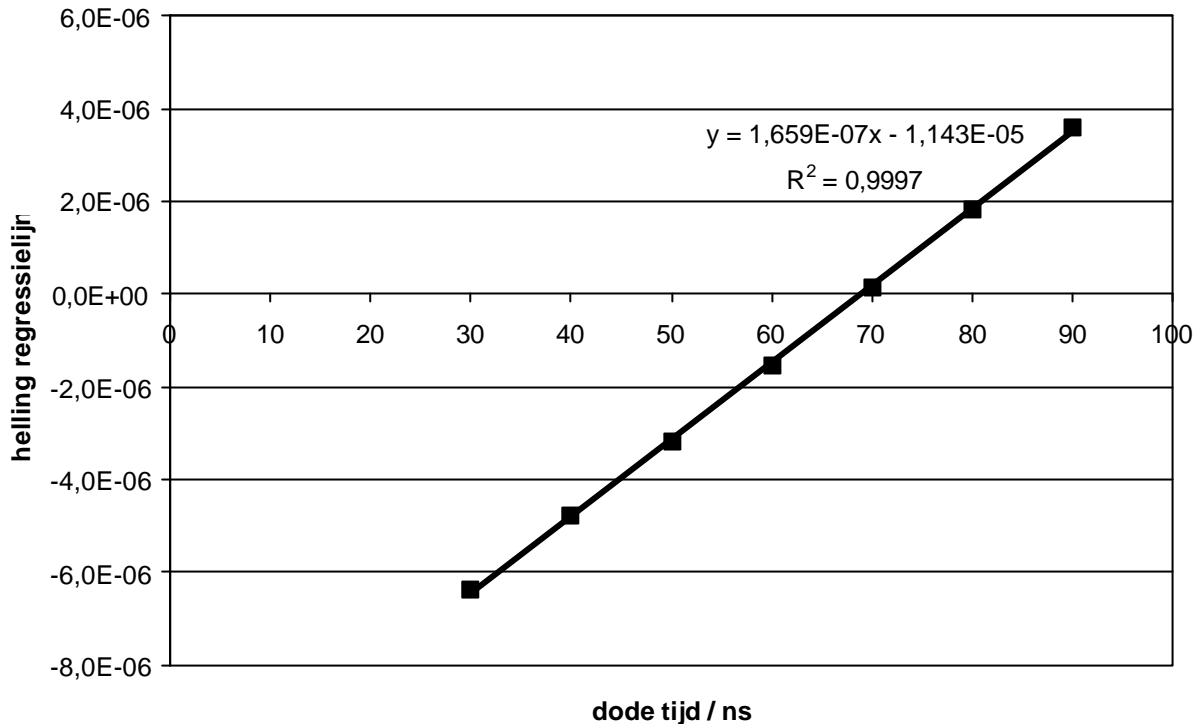


**Figuur 6.15.** Experimentele bepaling van de dode tijd van de detector.

Een andere, minder gebruikte methode, voor de bepaling van de dode tijd van het detectiesysteem is voorgesteld in Figuren 6.16. en 6.17. Bij deze methode worden de gemeten isotopenverhoudingen uitgezet in functie van de verschillende standaardconcentraties voor verschillende waarden van de dode tijd [Nelms, 2001]. De optimale dode tijd wordt verkregen wanneer de regressielijn horizontaal is. Door uitzetting van de hellingen van de regressielijnen in functie van de dode tijd, kan de dode tijd afgelezen of berekend worden uit het snijpunt van de bekomen rechte met de abscis.



**Figuur 6.16.** Alternatieve methode voor de bepaling van de dode tijd.



**Figuur 6.17.** Helling van de regressielijnen versus de dode tijd.

Ook met deze methode wordt een dode tijd van 69 ns verkregen, wat dus overeenkomt met deze bepaald door de methode van Russ. Voor alle verdere experimenten werd een dode tijd van 69 ns gehanteerd.

#### **6.4.5.4.2. Massadiscriminatie**

Naast de correctie voor dode tijd is het voor isotopenverhoudingen ook van belang dat er gecorrigeerd wordt voor massadiscriminatie. Deze treedt op als de transmissie-efficiëntie voor de ionen niet dezelfde is en afhankelijk is van de massa. Deze massadiscriminatie kan o.m. verklaard worden door 'space charge' effecten [Gillson, 1988], die onmiddellijk na de opening van de skimmer optreden. De bundel die door de opening van de skimmer de expansiekamer verlaat, bestaat uit ionen, elektronen en neutrale deeltjes. Een negatief geladen extractielens zorgt er voor dat enkel de positieve ionen naar de rest van het elektrostatisch lenzensysteem geleid worden, zodat de geëxtraheerde bundel reeds kort na de skimmer een grote overmaat aan positieve ionen zal bevatten, die elkaar afstoten waardoor defocussing optreedt. Deze is voor de lichte ionen groter, daar deze gemakkelijker van hun baan kunnen gebracht worden dan de zwaardere ionen. Gedefocusseerde ionen worden uit de bundel verwijderd, zodat 'space charge' effecten een invloed hebben op de samenstelling van de geëxtraheerde bundel. Naast de 'space charge' effecten kunnen ook 'nozzle separation' effecten optreden [Heumann, 1998], die plaatshebben in de zone tussen de toorts en de

skimmer. In de interface zijn nog steeds anionen en neutrale deeltjes aanwezig, dit in tegenstelling tot de zone kort na de skimmer. Niettemin worden ook hier de lichtere ionen en neutrale deeltjes, in grotere mate dan de zwaardere ionen, gedefocusseerd en weggepompt, zodat beide effecten in dezelfde richting werkzaam zijn. Een derde effect dat het optreden van massadiscriminatie kan verklaren is de transmissie-efficiëntie door het lensstelsel en de quadropoolfilter. Deze is nadelig voor zwaardere ionen (en ook voor heel lichte ionen) en dus werkzaam in de andere richting. De richting waarin de massadiscriminatie zal optreden, is afhankelijk van de lensinstellingen.

Voor de accurate correctie voor massadiscriminatie bestaan een aantal benaderingswijzen die vertrekken van de veronderstelling dat massadiscriminatie respectievelijk volgens [Taylor, 1995]:

1) een lineaire,

$$\frac{R_{echt}}{R_{gemeten}} = 1 + \mathbf{d}n \cdot \mathbf{e}_{lin}$$

2) een machts-,

$$\frac{R_{echt}}{R_{gemeten}} = (1 + \mathbf{e}_{macht})^{dm}$$

en 3) een exponentiële

$$\frac{R_{echt}}{R_{gemeten}} = \exp(\mathbf{d}n \cdot \mathbf{e}_{exp})$$

functie varieert met het massaverschil ( $\mathbf{d}m$ ) tussen de betrokken isotopen en waarbij  $\mathbf{e}$  de massadiscriminatie per massa-eenheid voorstelt. Deze correctieformules vinden hun oorsprong bij TIMS, waar ze gebruikt worden om te corrigeren voor massafractatieverschijnselen [Russell, 1978; Qi-Lu, 1992]. De precisie van de quadropool ICP-massaspectrometer is onvoldoende om verschillen tussen de correctieformules waar te nemen.

Voor de bepaling van de massadiscriminatie werd oorspronkelijk gebruik gemaakt van een natuurlijke gasvormige Hg-spike, die na doorgang door de oven, onderworpen aan het temperatuurprogramma (om dezelfde condities te krijgen als voor de metingen), naar het ICP gestuurd werd. Omdat er geheugeneffecten optraden bij de gasvormige standaard, werd overgeschakeld op het monster zelf voor de massadiscriminatie, waarbij alle stabiele Hg-isotopen, samen met  $^{195}\text{Pt}$  (om te corrigeren voor de spectrale interferenties van  $^{196}\text{Pt}$  op  $^{196}\text{Hg}$  en van  $^{198}\text{Pt}$  op  $^{198}\text{Hg}$ ) en  $^{208}\text{Pb}$  (om te corrigeren voor de spectrale interferentie van  $^{204}\text{Pb}$  op  $^{204}\text{Hg}$ ) gemeten werden. Hierbij wordt er vanuitgegaan dat de isotopische samenstelling in het monster dezelfde is als degene die als exacte natuurlijke samenstelling is gekend. Een voordeel is wel dat hierbij tevens gecorrigeerd wordt voor matrixeffecten die de massadiscriminatie kunnen beïnvloeden [De Wannemacker, 2001]. De massadiscriminatiefactor voor een isotoop

werd bekomen door de verhouding te nemen van  $R_{echt}$  (d.i. de verhouding van de natuurlijke abundantie van het betrokken isotoop en  $^{202}\text{Hg}$ ) en  $R_{gemeten}$  (d.i. de verhouding van de gemeten intensiteit van het betrokken isotoop en van  $^{202}\text{Hg}$ ). De aldus bekomen massadiscriminatiefactor werd vermenigvuldigd met de gemeten intensiteit om de gecorrigeerde intensiteit te bekomen. De massadiscriminatiefactoren varieerden tussen 0,96 en 1,04 (met meest voorkomende waarden  $> 1$ ) voor alle isotopenverhoudingen t.o.v.  $^{202}\text{Hg}$  en wijkten het meest af van 1, voor isotopen waarvoor gecorrigeerd diende te worden voor spectrale interferenties (zie § 6.4.5.4.3.).

#### 6.4.5.4.3. *Bepaling isotopische samenstelling aangerijkte Hg-spike*

Voor de bepaling van de exacte isotopische samenstelling van de aangerijkte Hg-spike werden alle stabiele isotopen van Hg gemeten, samen met  $^{195}\text{Pt}$  (om te corrigeren voor de spectrale interferenties van  $^{196}\text{Pt}$  op  $^{196}\text{Hg}$  en van  $^{198}\text{Pt}$  op  $^{198}\text{Hg}$ ) en  $^{208}\text{Pb}$  (om te corrigeren voor de spectrale interferentie van  $^{204}\text{Pb}$  op  $^{204}\text{Hg}$ ). Correctie voor dode tijd en massadiscriminatie werden uitgevoerd [Vanhaecke, 1997]. Om exact dezelfde condities te creëren als voor de metingen van het monster, werd de gasvormige Hg-spike ook eerst door de oven geleid, waar het tevens het temperatuurprogramma onderging. Dit is aan te raden, omdat een verschil in temperatuur de zone met maximum Mf-densiteit in het ICP kan doen verschuiven, en dus een invloed kan hebben op het signaal (extractie-efficiëntie) [Vanhaecke, 1993]. In Tabel 6.12. is de isotopische samenstelling van de aangerijkte Hg-spike weergegeven.

**Tabel 6.12.** Gemiddelde abundanties en stabiliteit van de verschillende isotopen in de aangerijkte Hg-spike (n = 6) in %.

Isotoop	Gemiddelde abundantie	Std. Afwijking	RSD / %
$^{196}\text{Hg}$	0,0354	0,0047	13
$^{198}\text{Hg}$	2,337	0,041	1,7
$^{199}\text{Hg}$	4,561	0,099	2,2
$^{200}\text{Hg}$	80,50	0,32	0,4
$^{201}\text{Hg}$	3,915	0,062	1,6
$^{202}\text{Hg}$	7,13	0,12	1,7
$^{204}\text{Hg}$	1,524	0,078	5,1
$^{200}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$	11,30	0,23	2,0

De stabiliteit van de isotopenverhouding  $^{200}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$  was voldoende. Er werden precisies lager dan 2% over één dag, en ook lager dan 2% over een maand verkregen. De stabiliteit van de abundantie van  $^{200}\text{Hg}$  in de spike was beter dan 0,4%, terwijl deze van  $^{202}\text{Hg}$  beter was dan 1,7%. De minder goede precisies verkregen voor  $^{196}\text{Hg}$  en  $^{204}\text{Hg}$  zijn te wijten aan enerzijds de lage abundantie in de spike en anderzijds aan de mathematische correctie voor de spectrale interferenties van  $^{196}\text{Pt}$  en  $^{204}\text{Pb}$ , op respectievelijk  $^{196}\text{Hg}$  en  $^{204}\text{Hg}$ .



## 6.5. Bepaling van Hg-species in vis door enkelvoudige standaardadditie met gasvormige Hg-spike

### 6.5.1. Inleiding

Eens de exacte isotopische samenstelling en het emissiedebiet van de spike gekend zijn, kan deze aangewend worden voor de kalibratie. Als eerste werden de mogelijkheden van enkelvoudige standaardadditie nagegaan. Hierbij werd het signaal verkregen voor het monster direct vergeleken met dat van het monster en spike samen. Monsters van ongeveer 1 mg werden afgewogen. In principe is het gebruik van een gasvormige natuurlijke Hg-spike voor deze kalibratiemethode ook mogelijk, maar aangezien een aangerijkte Hg-spike sowieso nodig is voor de evaluatie van isotopendilutie als kalibratiemethode, werd deze dan ook hier aangewend.

Eerst werd het monster ( $s$ ) alleen een aantal keer ( $j$ ) geanalyseerd. De hiervoor verkregen signaalintensiteiten ( $y_{s,j}$ ) werden genormaliseerd ten opzichte van de massa van het monster ( $m_{s,j}$ ) en uitgemiddeld, waarbij:

$$R_{s,j} = y_{s,j} / m_{s,j} \quad (6.1.)$$

en

$$R_s = \overline{\left( y_{s,j} / m_{s,j} \right)} \quad (6.2.)$$

Vervolgens werd het monster  $n$  maal gemeten met toevoeging van de gasvormige spike. De verkregen signaalintensiteiten ( $y_{tot}$ ) zijn dus enerzijds afkomstig van het analiet aanwezig in het vaste monster ( $s$ ) en anderzijds van het analiet aanwezig in de gasvormige spike ( $st$ ).

$$y_{tot,i} = y_{s,i} + y_{st,i} \quad (6.3.)$$

Voor elke analyse ( $i$ ) kan het signaal van de standaard ( $y_{st,i}$ ) berekend worden volgens:

$$y_{st,i} = y_{tot,i} - m_{s,i} \cdot R_s \quad (6.4.)$$

Op basis van de massa van de toegevoegde standaard ( $m_{st,i}$ ) kan dan  $R_{st}$  berekend worden.

$$R_{st} = \left( \overline{\frac{y}{m}} \right)_{st,i} \quad (6.5.)$$

In dit geval is de massa van de toegevoegde standaard, de massa van de meest abundante isotoop in de aangerijkte gasvormige spike, nl.  $^{200}\text{Hg}$ . De massa ervan wordt bepaald door het emissiedebiet ( $P$ ), de integratietijd ( $t$ ) en de isotopische abundantie van  $^{200}\text{Hg}$  in de spike ( $G_{st}$ ) en wordt berekend volgens:

$$m_{st} = P \cdot t \cdot G_{st} \quad (6.6.)$$

Rekening houdend met de isotopische abundantie van de betrokken isotoop in het monster ( $G_s$ ) kan de concentratie in het monster ( $c_{s,j}$ ) tenslotte  $j$  maal berekend worden volgens:

$$c_{s,j} = \frac{R_{s,j}}{R_{st} \cdot G_s} \quad (6.7)$$

## 6.5.2. Resultaten

De resultaten zijn weergegeven in Tabel 6.13.

**Tabel 6.13.** Resultaten verkregen met enkelvoudige standaardadditie voor TORT-2 ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) ( $n = 20$ ).

<b>TORT-2</b>	<b>Totaal Hg</b>	<b>MethylHg (als Hg)</b>	<b>Anorganisch Hg</b>
Gecertificeerde waarde	$0.27 \pm 0.06$	$0.152 \pm 0.013$	$(0.122)^*$
Standaardadditie met gasvormige Hg-spike	$0.495$ $s = 0.111$ $\text{RSD} = 22 \%$	$0.164$ $s = 0.026$ $\text{RSD} = 16 \%$	$0.337$ $s = 0.125$ $\text{RSD} = 37 \%$

\* anorg. Hg = totaal Hg - MeHg

Niettemin goede resultaten verkregen werden voor methylkwik, zijn de resultaten voor anorganisch Hg en dus ook voor het totaal Hg helemaal niet in overeenstemming met de gecertificeerde waarde. Hieruit kan afgeleid worden dat de methode niet accuraat kan corrigeren voor de variërende matrixeffecten die optreden tijdens de vervluchtiging van het anorganisch Hg, wat dus leidt tot imprecieze en inaccurate resultaten voor de totale Hg-bepaling. Het gebruik van lagere monstermassa's leidde niet tot een significante verbetering van de resultaten.

Aangezien de isotopisch aangerijkte gasvormige Hg-spike ook gebruikt kon worden voor isotopendilutie, werd de toepasbaarheid van deze kalibratiemethode uitgetest. Deze wordt in het volgende hoofdstuk besproken.

---

## Referenties

**[Allain, 1991]**

P. Allain, L. Jaunault, Y. Mauras, J. Mermet, *Anal. Chem.*, 1991, **63**, 1497

**[Arpadjan, 1986]**

S. Arpadjan, V. Krivan, *Anal. Chem.*, 1986, **58**, 2611

**[Beauchemin, 1987]**

D. Beauchemin, J.W. McLaren, S.S. Berman, *Spectrochim. Acta Part B*, 1987, **42**, 467

**[Bloom, 1992]**

N.S. Bloom, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 1992, **49**, 1010

**[Boonen, 1993]**

S. Boonen, P. Verrept, L. Moens, R. Dams, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, **8**, 711

**[Boonen, 1996]**

S. Boonen, F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams, *Spectrochim. Acta Part B*, 1996, **51**, 271

**[Breene, 1961]**

R. Breene, *The Shift and Shape of Spectral Lines*, Pergamon Press, Oxford, New York, 1961

**[Campbell, 1994]**

M.J. Campbell, C. Demesmay, M. Ollé, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 1379

**[Cornelis, 2001]**

R. Cornelis, H. Crews, O.F.X. Donard, L. Ebdon, Ph. Quevauviller, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2001, **370**, 120

**[Craig, 1986]**

P.J. Craig, *Organometallic Compounds in the Environment. Principles and Reactions*, Longman Group Ltd., Engeland, 1986, hoofdstuk 2

**[CRC, 1991]**

*CRC Handbook of Chemistry and Physics*, D.R. Lide (Ed.), CRC Press Inc., Boston, VS, 1991

**[Demuth, 2001]**

N. Demuth, K.G. Heumann, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 4020

**[Denoyer, 1994]**

E. Denoyer, *At. Spectrosc.*, 1994, **15**, 7

**[De Wannemacker, 2001]**

G. De Wannemacker, Doctoraatsthesis: *Accurate en precieze bepaling van isotopenverhoudingen met sector veld ICPMS*, Universiteit Gent, 2001

**[Ganeyev, 1992]**

A. Ganeyev, S. Sholupov, *Spectrochim. Acta Part B*, 1992, **47**, 1325

**[Gelaude, 1997]**

I. Gelaude, Licentiaatsthesis: *Elektrothermische vervluchtiging ICPMS voor de directe bepaling van Hg in slib*, Universiteit Gent, 1997

**[Gelaude, 2002]**

I. Gelaude, R. Dams, M. Resano, F. Vanhaecke, L. Moens, *Anal. Chem.*, 2002, **74**, 3833

**[Gillson, 1988]**

G. Gillson, D. Douglas, J. Fulford, K. Halligan, S. Tanner, *Anal. Chem.*, 1988, **60**, 1472

**[Hassell, 1988]**

D.C. Hassell, T.M. Rettberg, F.A. Fort, J.A. Holcombe, *Anal. Chem.*, 1988, **60**, 2680

**[Heumann, 1988]**

K.G. Heumann, In: *Inorganic Mass Spectrometry*, F. Adams, R. Gijbels, R. van Grieken (Eds.), Wiley, New York, 310-311, 1988

**[Heumann, 1998]**

K. Heumann, S. Gallus, G. Rädlinger, J. Vogl, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 1001

**[Hintelmann, 1997]**

H. Hintelmann, R. Falter, G. Ilgen, R.D. Evans, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1997, **358**, 363

**[Jimenez, 1997]**

M.S. Jimenez, R.E. Sturgeon, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 597

**[Kántor, 1988]**

T. Kántor, *Spectrochim. Acta Part B*, 1988, **43**, 1299

**[King, 1984]**

W. King, *Isotopic shifts in Atomic Spectra*, Plenum Press, New York, 1984

**[Knoll, 2000]**

G. Knoll, in *Radiation Detection and Measurement*, John Wiley and Sons (Ed.), Chichester, UK, 199-122, 2000

**[La Lau, 1970]**

C. La Lau, in *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, A. Burlingame (Ed.), Wiley, New York, 93-120, 1970

**[Larsen, 1994]**

E.H. Larsen, S. Stürup, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 1099

**[Liu, 1999]**

H.W. Liu, S.J. Jiang, S.H. Liu, *Spectrochim. Acta Part B*, 1999, **54**, 1367

**[Nelms, 2001]**

S. Nelms, C. Quénel, T. Prohaska, J. Vogl, P. Taylor, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 333

**[O'Keeffe, 1966]**

A.E. O'Keeffe, G.C. Ortman, *Anal. Chem.*, 1960, **38**, 760

**[Osborn, 1955]**

K. Osborn, H. Gunning, *J. Opt. Soc. Am.*, 1955, **45**, 552

**[Qi-Lu, 1992]**

Qi-Lu, A. Masuda, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1992, **3**, 10

**[Quevauviller, 2000a]**

Ph. Quevauviller, R. Morabita, *Trends Anal. Chem.*, 2000, **19**, 86

**[Quevauviller, 2000b]**

Ph. Quevauviller, M. Filippelli, M. Horvat, *Trends Anal. Chem.*, 2000, **19**, 157

**[Richner, 1993]**

P. Richner, S. Wunderli, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, **8**, 45

**[Russ, 1989]**

G. Russ, in *Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, A. Date, A. Gray (Ed.), Blackie, Glasgow, UK, 90-114, 1989

**[Russell, 1978]**

W. Russell, D. Papanastassiou, T. Trombello, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1978, **42**, 1075

**[Scaringelli, 1970]**

F.P. Scaringelli, A.E. O'Keeffe, E. Rosenberg, J.P. Bell, *Anal. Chem.*, 1970, **42**, 871

**[Taylor, 1995]**

P. Taylor, P. De Bièvre, A. Walder, A. Entwistle, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, **10**, 395

**[Tsalev, 1990]**

D.L. Tsalev, V.I. Slaveykova, P.B. Mandjukov, *Spectrochim. Acta Rev.*, 1990, **13**, 225

**[Uggerud, 2001]**

H.T. Uggerud, W. Lund, *Proceedings of the European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry*, Hafjell, Noorwegen, 4-8 februari, 2001

**[van Gelder, 1970]**

Z. van Gelder, *Spectrochim. Acta Part B*, 1970, **25**, 669

**[Vanhaecke, 1992]**

F. Vanhaecke, Doctoraatsthesis: *Accurate spoorelementbepaling door inductief gekoppeld plasma-massaspectrometrie*, Universiteit Gent, 1992

**[Vanhaecke, 1993]**

F. Vanhaecke, R. Dams, C. Vandecasteele, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, **8**, 433

**[Vanhaecke, 1995a]**

F. Vanhaecke, G. Galbács, S. Boonen, L. Moens, R. Dams, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, **10**, 1047

**[Vanhaecke, 1995b]**

F. Vanhaecke, S. Boonen, L. Moens, R. Dams, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, **10**, 81

**[Vanhaecke, 1997]**

F. Vanhaecke, S. Boonen, L. Moens, R. Dams, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 125

**[Vanhaecke, 1998]**

F. Vanhaecke, G. De Wannemacker, L. Moens, R. Dams, C. Latkoczy, T. Prohaska, G. Stinger, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 567

**[Vanhaecke, 1999]**

F. Vanhaecke, I. Gelaude, L. Moens, R. Dams, *Anal. Chim. Acta*, 1999, **383**, 253

**[Venable, 2000a]**

J. Venable, T. Williamson, J.A. Holcombe, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 1329

**[Venable, 2000b]**

J. Venable, J.A. Holcombe, *Spectrochim. Acta Part B*, 2000, **55**, 753

**[Verstraete, 2003]**

M. Verstraete, Doctoraatsthesis: *Optimalisatie van elektrothermische verfluchtiging inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie (ETV-ICPMS) voor de directe bepaling van spoorelementen in polymeren*, Universiteit Gent, 2003

**[VICI, 2003]**

<http://www.vici.com/support/tn/tn1001.pdf>

**[Volynski, 2001]**

A.B. Volynski, A.Y. Stakheev, N.S. Telegina, V.G. Senin, L.M. Kustov, R. Wennrich, *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, **56**, 1387

**[Wagenaar, 1974]**

H. Wagenaar, I. Novotny, L. de Galan, *Spectrochim. Acta Part B*, 1974, **29**, 301

**[Welz, 1999]**

B. Welz, M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry Third Completely Revised Edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1999

**[Willie, 1997]**

S.N. Willie, D.C. Grégoire, R. Sturgeon, *Analyst*, 1997, **122**, 751

**[Winefordner, 1964]**

J. Winefordner, T. Vickers, *Anal. Chem.*, 1964, **36**, 1947

**[Yalei, 1993]**

C. Yalei, Q. Wenqi, C. Jieshan, C. Mou-sen, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, **8**, 381





---

## **7. ETV-ICP-IDMS: resultaten**

---



## 7.1. Inleiding

Isotopendilutie-massaspectrometrie (IDMS) wordt beschouwd als één van de meest accurate methoden in sporelementbepaling en speciatie-analyse. IDMS is daarom ook een routinemethode geworden in de geologie en de nucleaire technologie, omdat in deze vakgebieden het bekomen van accurate resultaten altijd de belangrijkste analytische interesse is geweest. Tegenwoordig wordt IDMS gebruikt voor zowel elementbepaling als voor moleculaire analyses, vooral in de klinische chemie, maar ook meer en meer voor de analyse van milieu- en biologische monsters. Deze methode speelt tevens een belangrijke rol in de certificatie van standaardreferentiematerialen, omwille van de uitstekende accuratesse en precisie. IDMS kan aangewend worden met de meeste ionisatiemethoden gebruikt in massaspectrometrie [Heumann, 1988].

Gezien bij IDMS enkel isotopenverhoudingen in plaats van absolute intensiteiten gebruikt worden voor de berekening van de concentraties biedt deze methode een efficiënte correctie voor veranderingen in de signaalintensiteit door matrixeffecten, signaaldrift, instrumentinstabiliteit en schommelingen in de transportefficiëntie. Deze veranderingen hebben immers een veel kleiner effect op de accuratesse van de analytische resultaten dan bij conventionele kalibratiemethoden.

Elementspeciatie wordt dikwijls voorafgegaan door een uitgebreide monstervoorbereiding en -derivatisatie waarbij speciestransformatie kan optreden. Isotopendilutie kan ook aangewend worden om deze uitwisseling tussen species te onderzoeken, te identificeren en ervoor te corrigeren, door elk species te merken met een ander aangrijkt isotoop [Huo, 2000; Hintelmann, 1997].

Zoals in vorig hoofdstuk aangetoond, kan het anorganisch kwik niet vervluchtigd worden afzonderlijk van de matrix met ETV, waardoor er matrixeffecten optreden die een grote invloed hebben op de accuratesse van de resultaten. Daarom wordt in dit hoofdstuk de accuratesse van isotopendilutie als kalibratiemethode onderzocht voor de bepaling van de Hg-species in vis met behulp van ETV-ICPMS. Verder wordt de toepasbaarheid van ETV-ICP-IDMS ook onderzocht voor de Hg-bepaling in andere monsters, zoals haar en sediment.

## 7.2. Isotopendilutie-massaspectrometrie (IDMS)

### 7.2.1. Principe isotopendilutie

[Heumann, 1988]

Bij isotopendilutie wordt een exact gekende hoeveelheid van een spike, aangerijkt in één van de isotopen van het element, toegevoegd aan het monster. Na complete menging van het monster en de spike, kan de resulterende isotopenverhouding bepaald worden, naast deze van de spike en van het monster alleen. Eens deze verhoudingen, de hoeveelheid monster en de hoeveelheid spike gekend zijn, kan de elementconcentratie berekend worden volgens onderstaande formules.

De isotopen geselecteerd voor de isotopenverhoudingen zijn de spike-isotoop, (als aangerijkt isotoop wordt meestal gekozen voor een isotoop met een lage natuurlijke abundantie, en normaal het meest abundante isotoop in het monster (referentie-isotoop), indien er geen spectrale interferentie optreedt. In het specifiek geval van Hg in dit werk wordt dit dan:

1) de isotopenverhouding in het oorspronkelijk monster

$$R_s = \frac{G_s^{200}}{G_s^{202}} \quad 7.1.$$

2) de isotopenverhouding in de spike

$$R_{sp} = \frac{G_{sp}^{200}}{G_{sp}^{202}} \quad 7.2.$$

3) de isotopenverhouding in het mengsel

$$R_m = \frac{G_m^{200}}{G_m^{202}} = \frac{N_s G_s^{200} + N_{sp} G_{sp}^{200}}{N_s G_s^{202} + N_{sp} G_{sp}^{202}} \quad 7.3.$$

waarbij:  $G_s, G_{sp}, G_m$  = de abundanties van de betrokken isotoop in respectievelijk monster, spike en mengsel

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

Uit deze laatste vergelijking kan afgeleid worden dat:

$$N_s = N_{sp} \frac{G_{sp}^{200} - R_m \cdot G_{sp}^{202}}{R_m \cdot G_s^{202} - G_s^{200}} \quad 7.4.$$

of

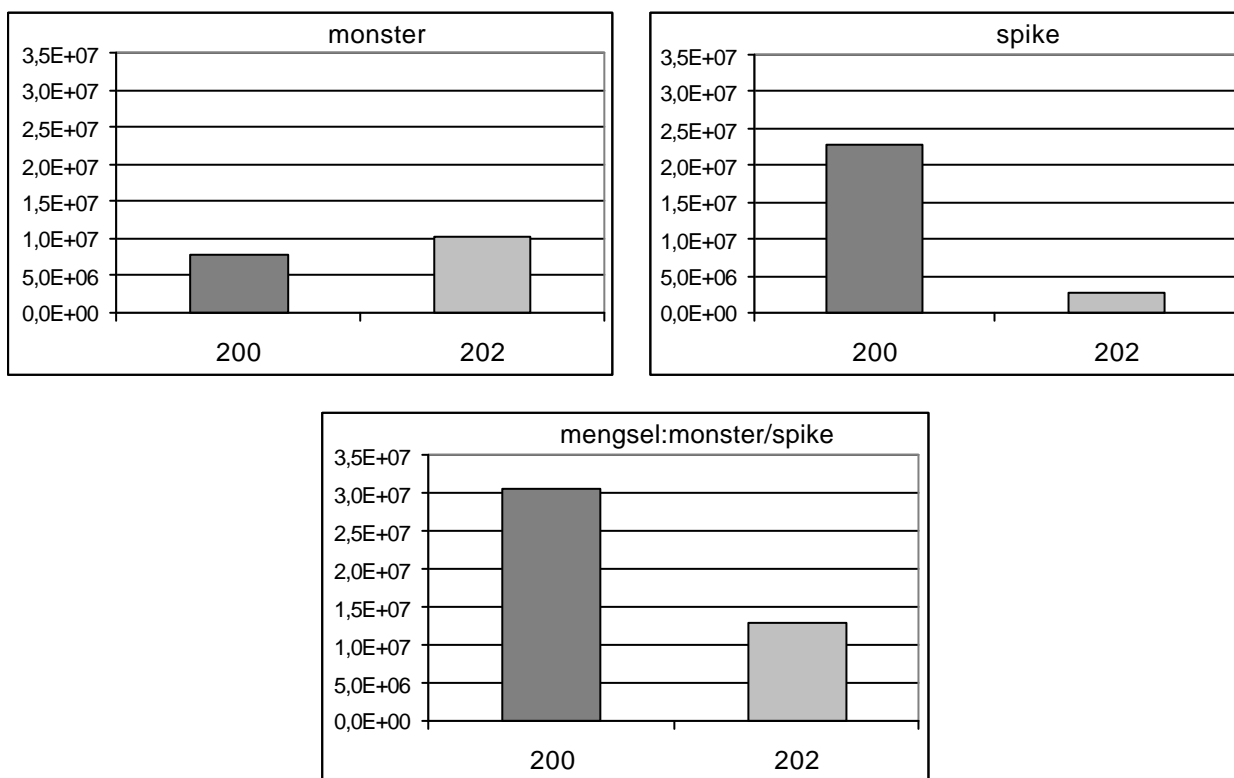
$$N_s = N_{sp} \frac{G_{sp}^{202} (R_{sp} - R_m)}{G_s^{202} (R_m - R_s)} \quad 7.5.$$

Na transformatie van vgl. 7.4. kan de concentratie van het element (in  $\text{mg kg}^{-1}$ ) afgeleid worden uit:

$$C_s = \frac{M}{N_A \cdot W_s} \cdot 10^6 \cdot N_{sp} \frac{G_{sp}^{200} - R_m \cdot G_{sp}^{202}}{R_m \cdot G_s^{202} - G_s^{200}} \quad 7.6.$$

- waarbij:  $M$  = atoommassa van het element ( $\text{g mol}^{-1}$ )  
 $N_A$  = getal van Avogadro ( $6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )  
 $W_s$  = monstermassa (g)

Een schematische voorstelling van het principe van isotopendilutie, voor de aangewende Hg-isotopen in dit werk, is weergegeven in Figuur 7.1.



**Figuur 7.1.** Schematische voorstelling van het principe van isotopendilutie.

Isotopendilutie werd reeds met succes toegepast in werk uitgevoerd in dit labo voor de bepaling van de vluchtige elementen Cd en Se in een aantal CRMs van biologische en milieu-oorsprong door middel van solid sampling ETV-ICPMS [Vanhaecke, 1997].

Voor speciatie-analyse gebruik makend van isotopendilutie kunnen twee verschillende gevallen onderscheiden worden, nl. IDMS met een species-specifieke en met een species-niet-specifieke spike.

### **7.2.2. IDMS met species-specifieke spike**

Bij species-specifieke IDMS wordt als spike een gemerkte verbinding, die bepaald dient te worden, gebruikt en wordt deze spike toegevoegd aan het monster vóór de scheiding van de verschillende species. Deze werkwijze is enkel mogelijk indien de structuur en samenstelling van de species exact gekend zijn en de gemerkte verbindingen met een aangerijkt isotoop verkrijgbaar zijn, zoals voor bv.  $I/O_3^-$ ,  $Cr^{3+}/CrO_4^{2-}$ . Hierbij dient als voorwaarde gesteld dat er geen speciestransformatie optreedt en dat er geen isotopische uitwisseling gebeurt tussen de species vooraleer de verbindingen volledig van elkaar gescheiden zijn door de aangewende scheidingsmethode. Aangezien in dit geval de spike aan het monster wordt toegevoegd vóór de scheiding, kan hier gebruik gemaakt worden van één van de belangrijkste voordelen van IDMS, nl. dat analietverliezen geen effect hebben op het analyseresultaat nadat de isotopendilutiestap heeft plaatsgevonden. Bij deze methode wordt dezelfde isotopenverhouding teruggevonden in de volledige chromatografische piek van één enkele geïsoleerde elementspecies [Rottmann, 1994].

### **7.2.3. IDMS met een species-niet-specifieke spike**

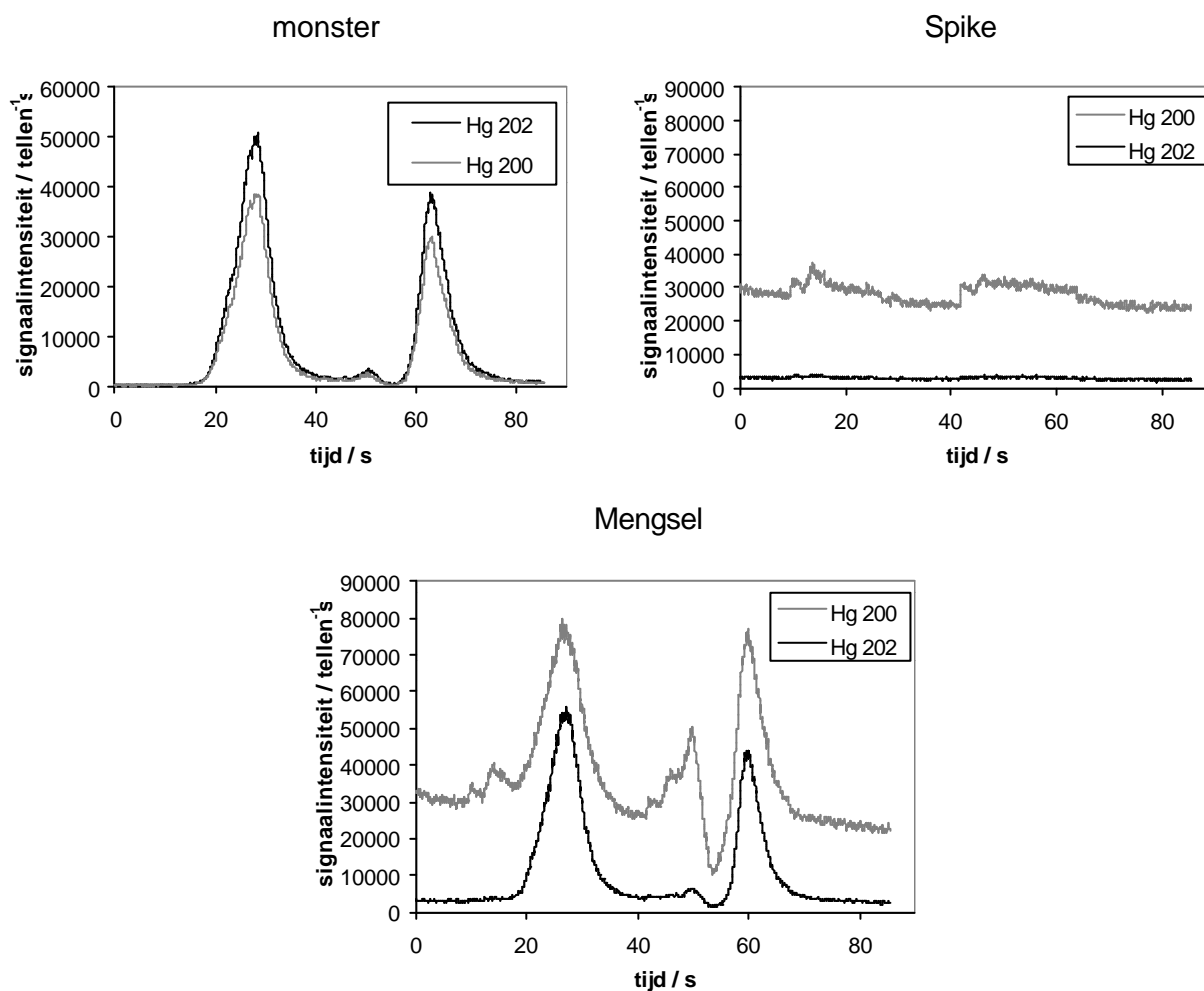
In het geval van IDMS met een species-niet-specifieke spike wordt de spike toegevoegd na de volledige scheiding van de verschillende species, en de spike kan voorkomen in een verschillende chemische vorm dan de te bepalen species. Niettemin dient volledige isotopenuitwisseling te gebeuren tussen de spike en de gescheiden species vóór de meting van de isotopenverhoudingen. Bij ICPMS gebeurt dit door de hoge temperatuur in het Ar-plasma. Deze werkwijze is de enig mogelijke wanneer de structuur en de samenstelling van de verschillende te analyseren species niet exact gekend is of voor species die in evenwicht zijn met elkaar. Typische voorbeelden hiervan zijn metaalcomplexen in humuszuren of deze geassocieerd met eiwitten. Ook wanneer geen species-specifieke spike voorhanden is, kan deze werkwijze een oplossing bieden. Bij deze methode dient de isotopenverhouding over de

hele chromatografische piek gevolgd te worden, omdat deze varieert in functie van de tijd [Heumann, 1998].

Aangezien vloeistoffen niet konden toegevoegd worden door het optreden van matrixeffecten, werden we genoodzaakt om een gasvormige Hg-spike te gebruiken (zie § 6.3.6.). Bijkomende redenen voor het gebruik van IDMS met een species-niet-specifieke spike zijn:

- 1) het verlies van de voordelen van solid sampling ETV-ICPMS indien de monsters opgelost zouden worden en,
- 2) de niet exact gekende samenstelling van de Hg-species (MeHg gebonden aan SH-groep in eiwitten; exacte samenstelling van het anorganisch Hg is niet geweten).

In Figuur 7.2. is de schematische voorstelling weergegeven van het principe van isotopendilutie met TORT-2 als monster en de aangerijkte gasvormige Hg-spike.



**Figuur 7.2.** Schematische voorstelling van het principe van isotopendilutie met TORT-2 als monster en met aangerijkte gasvormige Hg-spike.

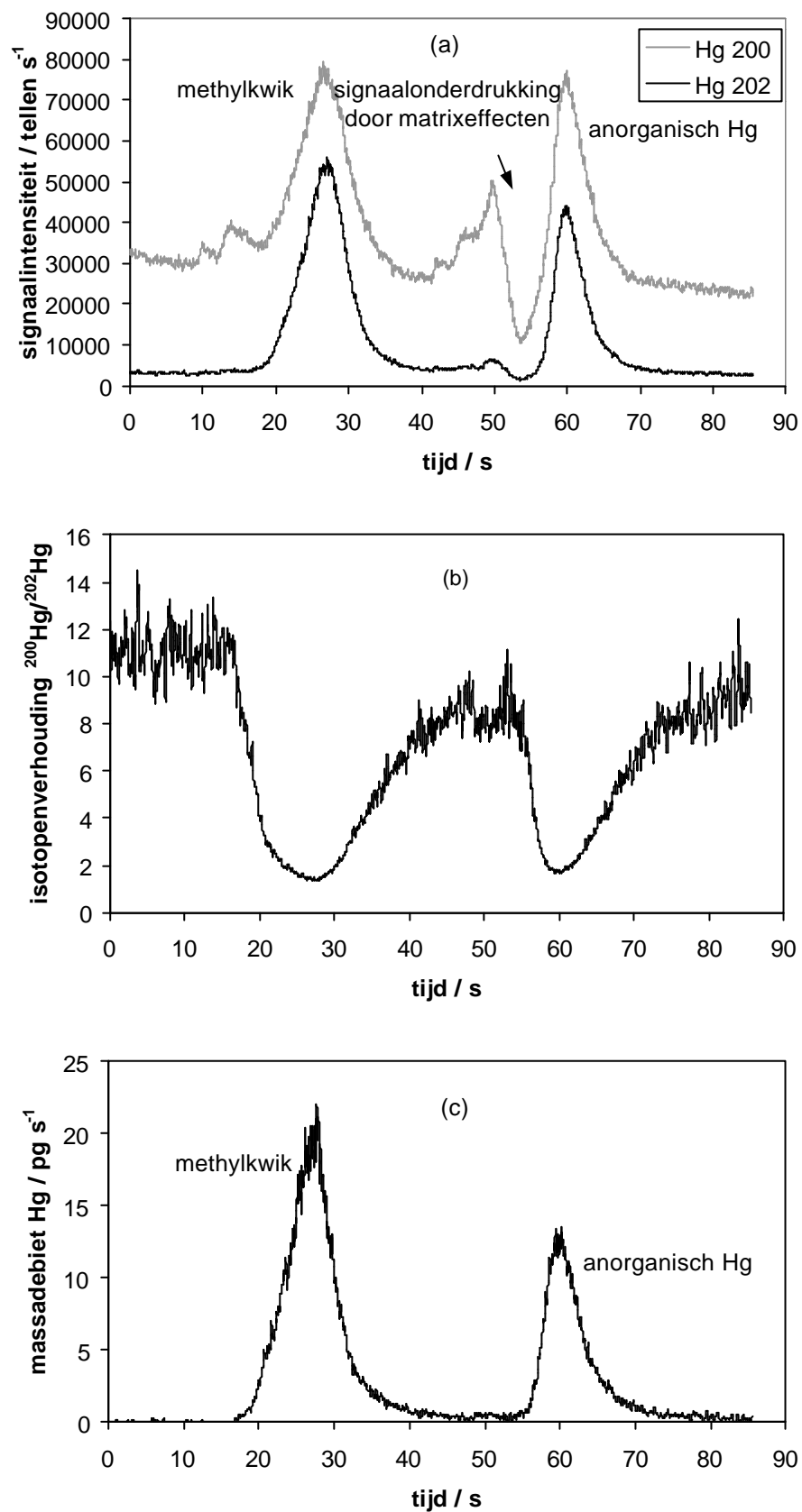
Rottmann en Heumann hebben species-niet-specifieke IDMS succesvol toegepast met HPLC-ICPMS voor de bepaling van de interacties van opgelost organisch materiaal met koper en molybdeen in natuurlijke watermonsters [Rottmann, 1994]. Hierbij werd in vergelijking (7.4.) het aantal atomen  $N_{sp}$  in de spike omgezet in een massadebiet  $M$ , dat bekomen werd door het debiet van de mobiele fase en de concentratie van de standaard met elkaar te vermenigvuldigen. Aldus kan voor elke gemeten isotopenverhouding  $R_m(t)$  (d.w.z. datapunt per datapunt elke verhouding gedurende de volledige meettijd) het corresponderende massadebiet,  $M_s(t)$ , van de betreffende species berekend worden volgens volgende vergelijking:

$$M_s(t) = M_{sp}(t) \frac{G_{sp}^{200} - R_m(t) \cdot G_{sp}^{202}}{R_m(t) \cdot G_s^{202} - G_s^{200}} \quad 7.7.$$

Het massadebiet van de spike,  $M_{sp}$  is hetzelfde debiet als het emissiedebiet van het permeatiebuisje met isotopisch aangerijkt Hg, bepaald door AAS en AFS (zie § 3.2.4.3. en § 6.4.5.1.4.). Een andere methode om dit emissiedebiet te bepalen, zou omgekeerde isotopendilutie kunnen zijn. Hiertoe dient een stabiele gasvormige standaard met natuurlijke samenstelling (in dit geval een permeatiebuisje met natuurlijk Hg) gegenereerd en gemengd te worden met de aangerijkte Hg-standaard om aldus de hoeveelheid aangerijkte Hg-spike via de isotopenvergelijking te bepalen. Dit werd niet toegepast in dit werk omdat hiervoor ook de natuurlijke spike bepaald dient te worden met AAS en/of AFS (op zich al even veel werk als het emissiedebiet van de aangerijkte Hg-spike te bepalen), waarna deze twee gasstromen met elkaar gemengd dienen te worden, wat praktisch gezien enige complicaties met zich kan meebrengen.

Wanneer nu het massadebiet van het monster,  $M_s(t)$  uitgezet wordt in functie van de tijd wordt een massadebietprofiel verkregen. Om de concentratie van de verschillende species in het monster te verkrijgen, worden de verschillende pieken geïntegreerd en genormaliseerd naar de monstermassa. De volledige werkwijze wordt geïllustreerd aan de hand van Figuur 7.3.((a), (b), (c)) voor de analyse van TORT-2 (lobster hepatopancreas).





**Figuur 7.3.** Signaalprofielen overeenkomend met (a) een vast monster (TORT-2, 0,992 mg), (b) de berekende  $^{200}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$  isotopenverhouding, en (c) het berekende massadebiet (na integratie komt de eerste piek overeen met 156 pg Hg, en de tweede met 91 pg Hg).

Zoals in Figuur 7.3.(a) te zien is en reeds eerder vermeld, werd bij de tweede piek signaalonderdrukking als gevolg van matrixeffecten vastgesteld. Wanneer nu de isotopenverhouding (Figuur 7.3.(b)) en het berekende massadebiet (Figuur 7.3.(c)) als functie van de tijd uitgezet worden, kan er geen onderdrukking meer vastgesteld worden. Figuur 7.3.(c) toont twee gescheiden signaalprofielen. Hieruit kan geconcludeerd worden dat deze species-niet-specifieke isotopendilutiemethode wel degelijk efficiënt corrigeert voor matrixeffecten.

## 7.3. Resultaten

### 7.3.1. TORT-2

De resultaten bekomen voor het gecertificeerd referentiemateriaal TORT-2 zijn samengevat in Tabel 7.1. De bepalingen werden uitgevoerd op vier verschillende dagen, met op iedere dag ongeveer 20 bepalingen, om de robuustheid van de methode na te gaan.

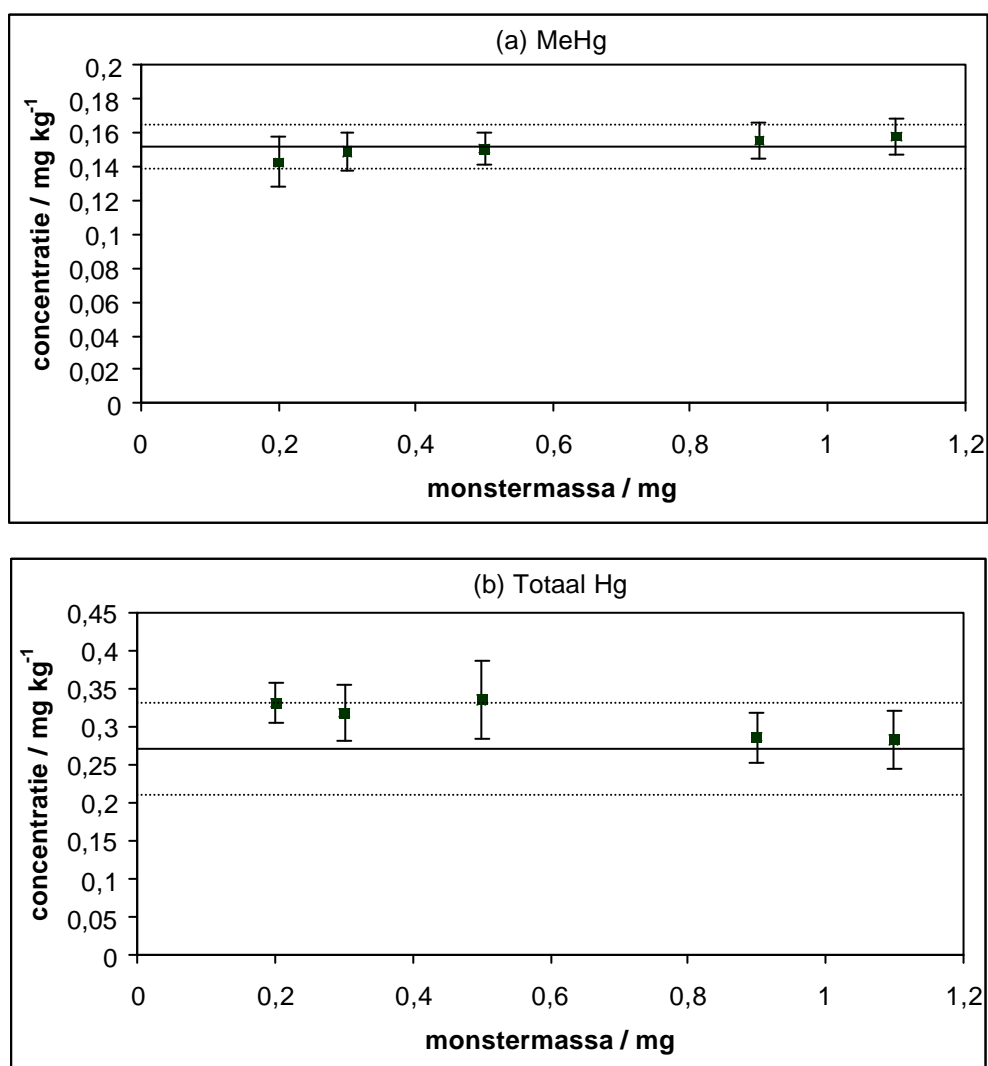
**Tabel 7.1.** Resultaten bekomen met niet-species-specifieke isotopendilutie voor TORT-2 / mg kg<sup>-1</sup>.

Dag	n	Totaal Hg	MeHg (als Hg)
1	17	0,274 RSD = 14%	0,148 RSD = 8,4%
2	25	0,324 RSD = 11%	0,151 RSD = 8,2%
3	20	0,297 RSD = 8,7%	0,155 RSD = 6,8%
4	20	0,237 RSD = 7,1%	0,173 RSD = 4,7%
<b>gemiddelde</b>		0,286	0,157
<b>s</b>		0,037	0,011
<b>RSD (%)</b>		13	7,2
		Totaal Hg (resultaat ± 95% c.i.)	MeHg (als Hg) (resultaat ± 95% c.i.)
<b>Gecertificeerde waarde</b>		0,27 ± 0,06	0,152 ± 0,013
<b>Dit werk</b>		0,29 ± 0,06	0,157 ± 0,018

Zoals uit deze tabel te zien is, zijn de resultaten zeer bevredigend, daar deze een goede overeenkomst vertonen met de gecertificeerde waarden, zowel voor de totale Hg-bepaling als voor de MeHg-bepaling. De RSD-waarden voor 20 metingen variëren tussen 5 en 14%, wat typische precisiewaarden voor ETV-ICPMS-metingen zijn. De betere precisies verkregen voor de MeHg-bepaling in vergelijking met de totale Hg-bepaling, is voornamelijk te wijten aan de

afwezigheid van matrixeffecten, daar de totale Hg-bepaling het resultaat is van de som van MeHg en anorganisch Hg, waarbij deze laatste onderhevig is aan matrixeffecten. Niettegenstaande hiervoor accuraat gecorrigeerd wordt, beïnvloeden deze de precisie op negatieve wijze. Er dient ook rekening gehouden te worden met het feit dat er telkens een zeer kleine monsterhoeveelheid (~1 mg) per meting geïntroduceerd wordt, waardoor deze RSD-waarden zeker aanvaardbaar zijn en voornamelijk te wijten aan de inhomogeniteit van het monster [Bellara, 1998]. De meeste referentiematerialen garanderen slechts een homogeniteit vanaf een monsterhoeveelheid van 100 mg of zelfs hoger.

De robuustheid van de isotopendilutiemethode kan verder nog beoordeeld worden uit Figuur 7.4., waarin de concentraties aan (a) MeHg en aan (b) totaal Hg voor verschillende monstermassa's zijn voorgesteld. Zoals uit de resultaten af te leiden valt, zijn er geen significante verschillen vast te stellen tussen de resultaten bekomen voor verschillende monstermassa's variërend tussen 0,2 en 1,2 mg. Hieruit wordt nog maar eens duidelijk dat isotopendilutie accuraat corrigeert voor matrixeffecten.



**Figuur 7.4.** Concentratie aan (a) MeHg en aan (b) totaal Hg in TORT-2 in functie van de monstermassa.

### 7.3.2. Detectielimieten

De detectielimieten bekomen in dit werk, werden berekend als 3s op 10 opeenvolgende blanchometingen, waartoe op een leeg grafietbootje het temperatuurprogramma werd toegepast. Deze werden vergeleken met detectielimieten bekomen met andere analytische methoden, zoals voorgesteld in Tabel 7.2. De afkortingen van deze technieken zijn terug te vinden in de Appendix (10.1.).

**Tabel 7.2.** Detectielimieten voor verschillende analytische methoden voor vismonsters.

Analytische techniek	Totaal Hg / $\mu\text{g kg}^{-1}$	MethylHg / $\mu\text{g kg}^{-1}$	Anorganisch Hg / $\mu\text{g kg}^{-1}$
<i>Dit werk</i> [Gelaude, 2002]		2	6
USS-ETV-ICPMS [Liaw, 1997]	2 - 4		
ETV-ICPMS, kamertemp. behandeling met TMAH [Willie, 1997]	50		
FI-(CV)AAS met on line oxidatie [Río-Segade, 1999]	32 - 74		74
GC-AAS, ethylatie met NaBEt <sub>4</sub> [Rapsomanikis, 1991]		120	
GC-(QF)AAS, NaBEt <sub>4</sub> derivatisatie [Fischer, 1993]		4	75
HG-CT-GC-ETAAS, alkalische digestie [Tseng, 1997]		3	3
GC-AFS, enkel trap goud amalgamatie (totaal Hg); NaBEt <sub>4</sub> (MeHg) [Saouter, 1994]	1	1,4	
CryoGC-AFS, NaBEt <sub>4</sub> (MeHg), 2-trapsgoudamalgamatie (totaal Hg) [Bloom, 1992]	0,5	0,1	
isothermische multicapillaire GC-AES na extractie [Rodriguez-Pereiro, 1998]		20	80
GC-(MIP)AES, derivatisatie NaBEt <sub>4</sub> [Palmieri, 2000]		16	
GC-(MIP)AES in situ derivatisatie NaBEt <sub>4</sub> en nonaan [Tu, 2000]		4,4	
GC-FAPES, TMAH, NaBEt <sub>4</sub> [Jimenez, 1997]		1,4	0,2
GC-ECD [Akagi, 1995]		5	
GC-ICPMS [Tu, 2000]		2,6	
multicapillaire GC-ICPMS [Slaets, 1999]		0,2	
HPLC-AFS, redox interface [Hintelmann, 1993]		0,1	
HPLC-post-kolom-oxidatie-(CV)AFS [Ramalhosa, 2001]		10	
HPLC-HPF/HHPN-ICPMS [Falter, 1997]		0,025	

Als aangenomen wordt dat de gehalten in lobster hepatopancreas representatief zijn voor normale Hg-gehalten in vismonsters, dan is het duidelijk dat de gevoeligheid van de ontwikkelde methode meer dan voldoende is voor deze soort toepassing. Hierbij dient vermeld te worden dat het gebruik van modernere ICPMS-toestellen kan bijdragen tot een verlaging van de bereikte detectielimieten.

### 7.3.3. ***Uitbreiding naar referentiematerialen met een hoger Hg-gehalte***

Voor de uitbreiding van deze methode naar andere monsters met een verschillend analietgehalte (normaal hoger), dient het emissiedebiet van de permeatiebuis aangepast te worden aan het actueel Hg-gehalte van het monster om de verhouding van monster/spike tussen de aanbevolen waarden te houden (0,1 tot 10) [Heumann, 1988]. Dit kan uitgevoerd worden door de temperatuur van de permeatiebuis te verhogen, zoals reeds aangetoond in § 6.4.5.3. Om de analyse uit te voeren van 2 andere gecertificeerde referentiematerialen (DORM-2, dogfisch muscle, Canadian National Research Council en BCR CRM 463, tuna fish, Community Bureau of Reference) waarin het kwik nagenoeg enkel aanwezig is als methylkwik, en in een gehalte dat meer dan 10-maal hoger is dan in TORT-2, werd de temperatuur van de permeatiebuis verhoogd tot 32 °C. De karakteristieken van de verhoogde Hg-spike zijn voorgesteld in Tabel 7.3. Hierin wordt aangetoond dat de stabiliteit van zowel het emissiedebiet als van de gemeten isotopenverhouding beter is dan 2% gedurende een periode van 1 maand. Rond de leidingen van de Hg-generator naar de ETV-oven werd een verwarmspiraal gewikkeld, die gehouden werd bij ongeveer 40 °C, om adsorptie van Hg aan de wanden te vermijden.

**Tabel 7.3.** Gebruikte parameters en karakteristieken voor de Hg-spike in de MeHg-bepaling in DORM-2 en BCR CRM 463.

<b>Parameter</b>	<b>Waarde</b>
Temperatuurprogramma	zelfde als voor TORT-2
Emissiedebiet (32 °C)	1,418 ng min <sup>-1</sup>
Stabiliteit gedurende 1 maand	s = 0,032 RSD = 2,3%
Isotopenverhouding <sup>200</sup> Hg/ <sup>202</sup> Hg	11,58
Stabiliteit gedurende 1 maand	s = 0,24 RSD = 2,1%

De bekomen resultaten voor de bepaling van MeHg in DORM-2 en BCR CRM 463 zijn weergegeven in Tabel 7.4. Voor DORM-2 wordt een goede overeenkomst met de gecertificeerde waarde bekomen voor BCR CRM 463 zijn de resultaten aan de lage kant. Dit kan eventueel te wijten zijn aan een lagere analiettransportefficiëntie voor dit materiaal. Door het hoger gehalte werden lagere monstermassa's genomen en daar nagenoeg al het Hg in deze materialen MeHg is, dat reeds bij lage temperatuur vervluchtigt, kan een niet volledig efficiënte transport van het analiet tot lagere concentraties leiden.

**Tabel 7.4.** Resultaten bekomen voor de MeHg-bepaling in DORM-2 (n = 5) en BCR CRM 463 (n = 8).

<b>Resultaten <math>\pm</math> 95% c.i. / mg kg<sup>-1</sup></b>		
<b>Methylkwik (als Hg)</b>	<b>DORM-2</b>	<b>BCR CRM 463</b>
<b>Gecertificeerde waarde</b>	4.47 $\pm$ 0.32	2.83 $\pm$ 0.16
<b>Dit werk</b>	3.99 $\pm$ 0.61	2.47 $\pm$ 0.13

### **7.3.4. Reële vismonsters**

Om de toepasbaarheid van de methode op reële vismonsters te onderzoeken werden vooreerst zoetwatervismonsters geanalyseerd die afkomstig waren van Canada, en waarvoor een referentiewaarde, bekomen door een interlaboratoriumtest, voorhanden was [Burns-Flett, 2001] (zie § 5.5.3.2.). Op die manier wordt Hg in een enigszins andere matrix geanalyseerd, waarvoor geen gecertificeerde referentiematerialen voorhanden zijn. Bovendien gaat het hier ook om natte monsters. Verder werd ook nog de analyse van tonijn uit blik uitgevoerd.

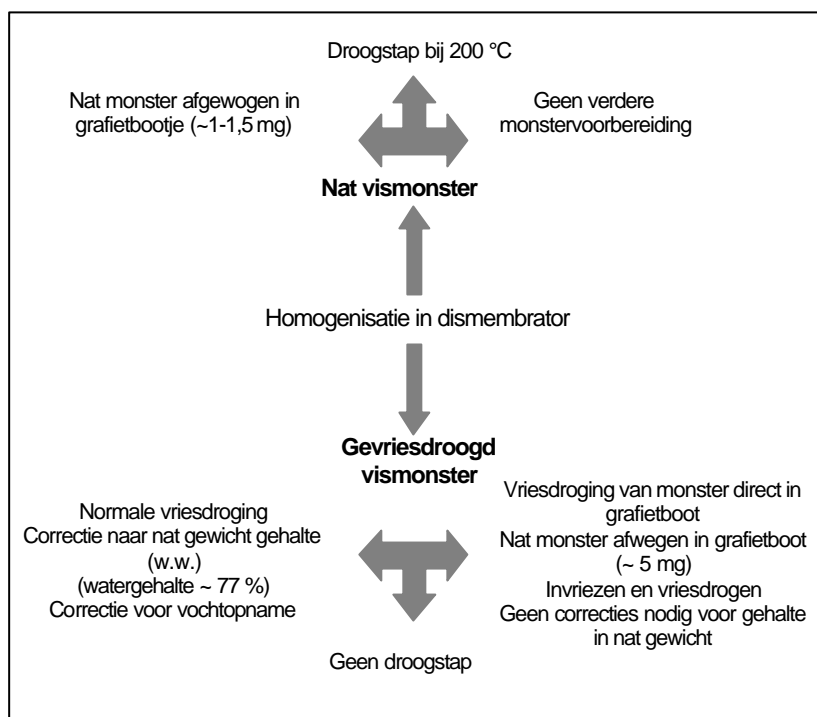
#### **7.3.4.1. Zoetwatervismonsters**

##### **7.3.4.1.1. Monstervoorbereiding**

De zoetwatervismonsters waren in blik verpakt en werden bewaard in een frigo. Eens het blik geopend, werd een deel van het monster gehomogeniseerd met behulp van een dismembrator, en verder onderworpen aan de monstervoorbereiding zoals schematisch voorgesteld in Figuur 7.5. De rest werd voor later gebruik bewaard in een diepvriezer.

Voor de natte monsters werd een droogstap ingevoerd, dit in schijnbare tegenstelling met eerder geobserveerde MeHg-verliezen door drogen (zie § 6.3.6). De situatie is echter niet dezelfde, daar het hier om origineel natte monsters gaat. In de vorige gevallen ging het om toevoeging van solventen aan droge monsters, waardoor de matrix gewijzigd (en zelfs gedeeltelijk opgelost) werd, zodat de vervluchtigingskarakteristieken voor MeHg niet meer dezelfde waren. Bovendien konden geen verliezen experimenteel vastgesteld worden gedurende de droogstap bij de natte monsters, wat wel het geval was wanneer reagentia aan droge monsters waren toegevoegd.

Het invoeren van een droogstap was noodzakelijk, daar anders, door een te snelle opwarming, het monster uit het grafietbootje gekatapulteerd werd, waardoor een accurate bepaling niet meer mogelijk was.



**Figuur 7.5.** Schematische voorstelling van de monstervoorbereiding.

### 7.3.4.1.2. Preliminare resultaten fractionering

In Tabel 7.5. zijn de resultaten voor de fractionering van Hg in twee natte monsters en voor één monster na vriesdroging (omgerekend naar nat gewicht) weergegeven. Voor de natte monsters is het resultaat het gemiddelde van de resultaten van n aantal dagen, waarop elk ongeveer 10 metingen werden uitgevoerd. Voor het gevriesdroogde monster is het resultaat het gemiddelde van de resultaten bekomen op één dag.

**Tabel 7.5.** Resultaten bekomen voor de fractionering van Hg in reële zoetwatervismonsters.

Monster	M1			M12		
	Resultaat ± 95%c.i. (w.w.)			Resultaat ± 95%c.i. (w.w.)		
	Totaal Hg	MeHg	Anorg. Hg	Totaal Hg	MeHg	Anorg. Hg
<b>Referentie</b>	0,205 ± 0,025	-	-	1,330 ± 0,195	-	-
<b>Nat</b>	0,109 ± 0,011 RSD = 10% n = 6	0,100 ± 0,010 RSD = 10% n = 6	0,009 ± 0,002 RSD = 19% n = 6	0,766 ± 0,176 RSD = 9,3% n = 3	0,721 ± 0,178 RSD = 9,9% n = 3	0,045 ± 0,022 RSD = 20% n = 3
<b>Gevriesdroogd</b>	0,071 ± 0,003 RSD = 6,0% n = 12	0,068 ± 0,004 RSD = 6,2% n = 12	0,0036 ± 0,0001 RSD = 6,3% n = 12	-	-	-

Zoals uit de tabel af te leiden valt, komen de waarden voor beide monsters helemaal niet overeen met de referentiewaarde. Dit is vermoedelijk te wijten aan een slechte

transportefficiëntie, daar het slechts om een heel kleine hoeveelheid materiaal gaat, zeker in het geval van de natte monsters, daar na verwijdering van het water in de droogstap, slechts nog ¼ van de oorspronkelijke hoeveelheid overblijft. Er konden, zoals eerder vermeld, ook geen Hg-verliezen vastgesteld worden tijdens de droogstap. De resultaten van het gevriesdroogde monster zijn echter nog lager. Dit kan te wijten zijn aan de correctie nodig voor het vochtgehalte of door analietverlies bij de vriesdroging. Deze laatste hypothese is echter onwaarschijnlijk. Bij de certificatie van een vismateriaal (mosselweefsel), waarbij zowel het natte materiaal als het gevriesdroogde materiaal gecertificeerd werden voor gehalte aan totaal Hg en MeHg, konden geen significante verschillen vastgesteld worden inzake gehalte uitgerekend op droge basis (d.w.) [Donais, 1997]. Een ander, preliminair onderzoek, naar de effecten van enkele fysische parameters op de stabiliteit van biologische monsters, heeft uitgewezen dat vriesdroging geen effect had, behalve voor MeHg in bloed. Verder werden bij het langdurig bewaren van verse en droge vis met temperatuurschommelingen geen verliezen waargenomen, behalve voor nat bevroren schaaldieren werd een verlies van MeHg vastgesteld. Het herhaaldelijk bevroren en ontdooien van schaaldieren en bloed leidde ook tot MeHg-verliezen [Horvat, 1992].

Om zeker te zijn dat de concentratie in het monster nog goed was, werd een totale Hg-bepaling gedaan.

### 7.3.4.1.3. Totale Hg-bepaling

Voor de totale Hg-bepaling werden de monsters onderworpen aan één enkele temperatuursstap, waarbij de temperatuur snel opgedreven tot 750 °C met een verdere stijging tot 1000 °C. Voor de natte monsters werd ook hier eerst een droogstap (25 s) uitgevoerd, waarbij een temperatuur tot ongeveer 200 °C werd bereikt. De resultaten zijn in Tabel 7.6. voorgesteld.

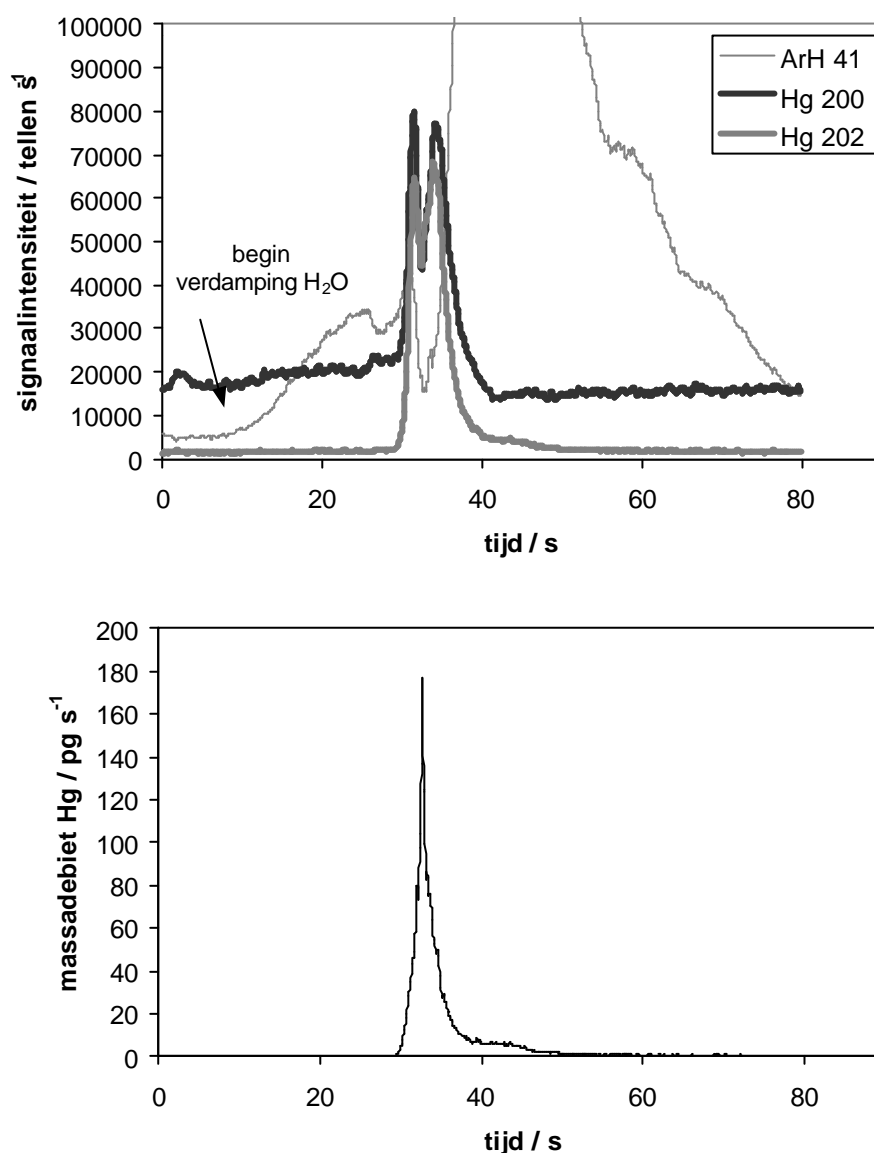
**Tabel 7.6.** Resultaten bekomen voor de totale Hg-bepaling in reële zoetwatervismonsters.

Monster	Resultaat ± 95%c.i. / mg kg <sup>-1</sup> (w.w.)	
	M1	M12
	<b>Totaal Hg</b>	<b>Totaal Hg</b>
<b>Referentiewaarde</b>	0,205 ± 0,025	1,330 ± 0,195
<b>Nat</b>	0,203 ± 0,020	1,388 ± 0,175
	RSD = 17% n = 14	RSD = 22% n = 14
<b>Gevriesdroogd</b>	0,170 ± 0,008	-
	RSD = 8,6% n = 14	
<b>Gevriesdroogd in boot</b>	0,191 ± 0,012	0,185 ± 0,007
	RSD = 5,5% n = 6	RSD = 6,8% n = 16

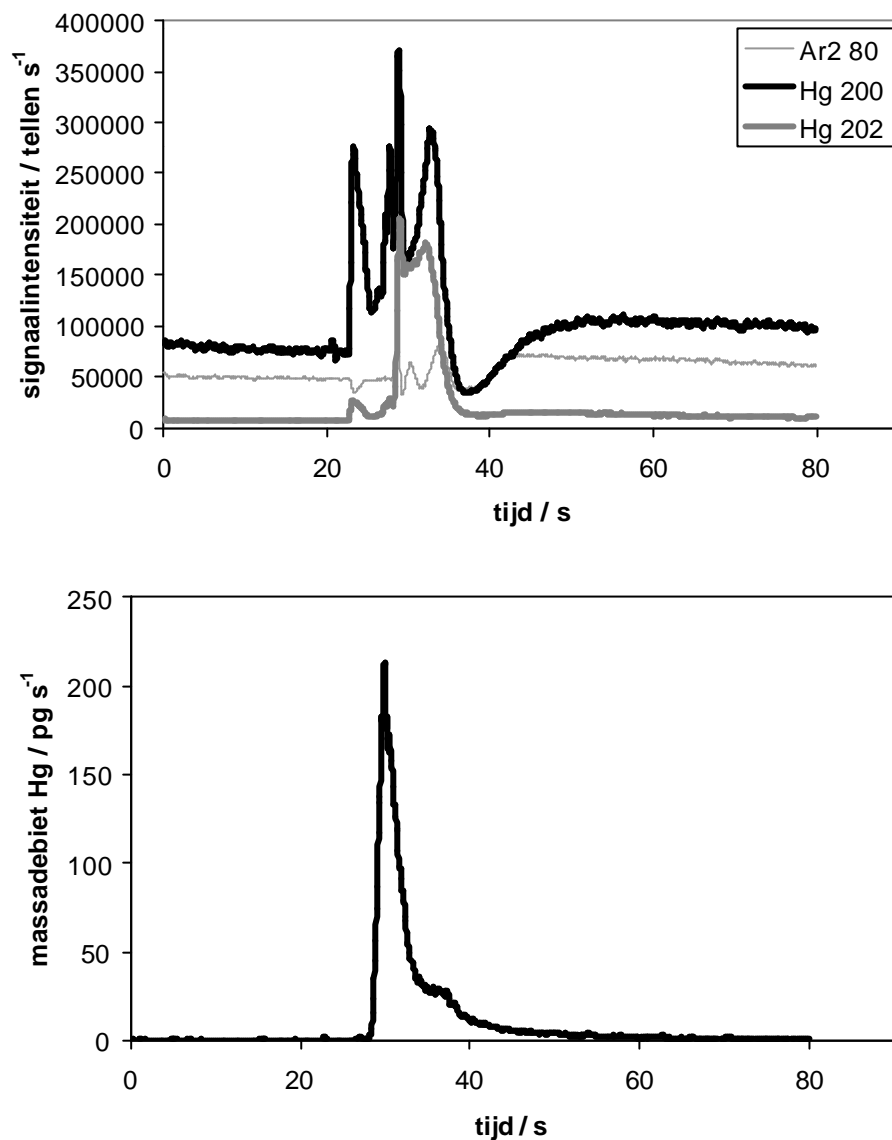


De resultaten voor beide natte monsters zijn in goede overeenstemming met de referentiewaarde, alsook deze voor de gevriesdroogde monsters in het bootje, wat er dus op wijst dat er geen verliezen zijn door vriesdroging. Het resultaat voor het gewoon gevriesdroogde monster is iets lager en significant verschillend van de referentiewaarde. Dit komt vermoedelijk door verlies in gewicht van het recipiënt door vriesdroging waarin het monster gevriesdroogd wordt, waardoor dus een overschatting van de monstermassa en een onderschatting van het gehalte gemaakt werden. Er kan dus geconcludeerd worden dat het monster nog bruikbaar is voor verdere analyse.

In Figuur 7.6. en 7.7. zijn de signaalprofielen en massadebieten voor de totale Hg-bepaling in respectievelijk het natte monster en het gevriesdroogde monster in bootje voorgesteld.



**Figuur 7.6.** Signaalprofiel en massadebiet bij de totale Hg-bepaling voor het natte monster (M1).



**Figuur 7.7.** Signaalprofiel en massadebiet bij de totale Hg-bepaling voor het gevriesdroogde monster (M1) in bootje.

Zoals uit de signaalprofielen af te leiden is, ondergaan deze serieuze matrixeffecten. Ook hier kan echter uit de massadebietprofielen afgeleid worden dat species-niet-specifieke isotopendilutie hiervoor goed corrigeert. In het signaalprofiel voor het natte monster werd het  $\text{ArH}^+$ -signaal in plaats van het  $\text{Ar}_2^+$ -signaal geregistreerd. Hierdoor kan de vervluchtiging van water uit het monster gevolgd worden, wat te zien is aan de lichte stijging van het signaal vanaf een meettijd van 10 s. De latere enorme stijging van dit signaal is te wijten aan de vervluchtiging van kalium, dat dezelfde massa-tot-ladingsverhouding heeft.

### 7.3.4.1.4. Resultaten met verhoogd temperatuurprogramma en toevoeging van een matrixmodifier

Indien de te lage waarden verkregen bij de fractionering, te wijten zijn aan een slechte transportefficiëntie, dan zouden deze kunnen stijgen met stijgende temperatuur, daar een hogere temperatuur tot een betere transportefficiëntie kan leiden, zoals voor de totale Hg-bepaling het geval was. Daarom werd de temperatuur van de eerste stap lichtjes verhoogd tot ~250-270 °C.

**Tabel 7.7.** Resultaten voor de fractionering met verhoogde temperatuur voor M1.

Monster	M1		
	Resultaat ± 95%c.i. (w.w.)		
	Totaal Hg	MeHg	Anorg. Hg
Referentie	0,205 ± 0,025	-	-
Nat	0,151 s = 0,012 RSD = 7,8% n = 13	0,130 s = 0,011 RSD = 8,7% n = 13	0,021 ± 0,001 RSD = 7,1% n = 13
Gevriesdroogd in bootje	0,152 ± 0,011 RSD = 2,9% n = 3	0,084 ± 0,019 RSD = 9,1% n = 3	0,068 ± 0,029 RSD = 17% n = 3

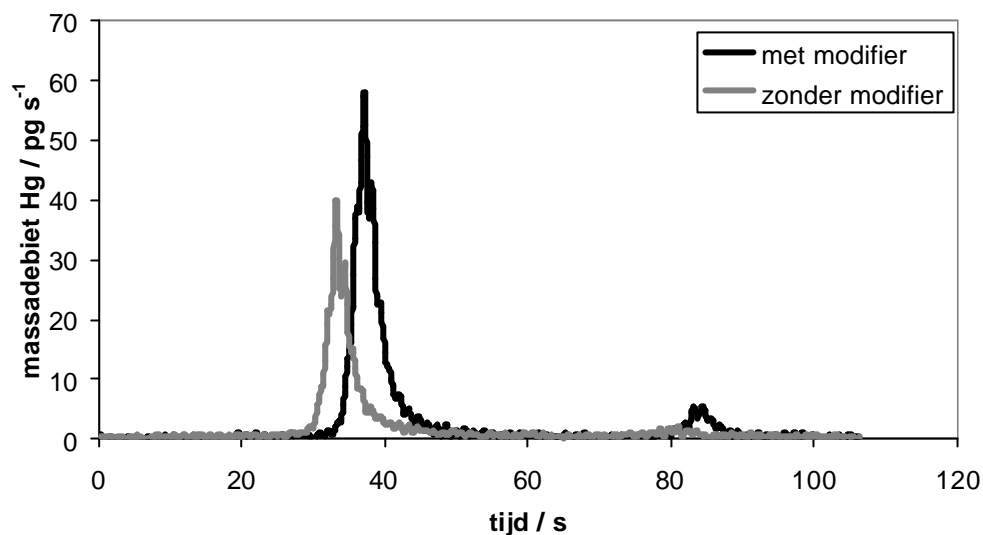
In Tabel 7.7 worden de resultaten voorgesteld. Het gehalte voor het natte monster is het resultaat van één dag. Het resultaat van het gevriesdroogde monster is het gemiddelde van resultaten bekomen op drie dagen, waarop tussen 12 en 19 metingen gedaan werden. De resultaten zijn hoger, doch nog niet voldoende, en er kan een verschil vastgesteld worden tussen de natte en de gevriesdroogde monsters wat de fractionering betreft. Hier wordt later verder op ingegaan.

Aangezien de resultaten nog steeds te laag zijn, werd gebruik gemaakt van een matrixmodifier, die enerzijds als fysische drager kan functioneren en aldus de transportefficiëntie kan verbeteren en anderzijds als chemische modifier, waardoor de vervluchtiging van het analiet kan beïnvloed worden (zie ook § 6.3.6.2.). Er werd gekozen voor palladium. Dit element is echter enkel actief als modifier in gereduceerde vorm. Daarom werd ascorbinezuur toegevoegd. De combinatie Pd/ascorbinezuur wordt dikwijls gebruikt. Dit ascorbinezuur werd op voorhand samengevoegd met het palladium, waardoor het palladium ( $E^0$  (Pd<sup>2+</sup>/Pd<sup>0</sup>) = +0,951 V) gereduceerd wordt. Aan een bootje werd 20 µL van een oplossing van 10 mg L<sup>-1</sup> Pd<sup>2+</sup> en 25 mg L<sup>-1</sup> ascorbinezuur toegevoegd, waarna de oplossing gedroogd werd, alvorens het monster toe te voegen. De resultaten voor de fractionering van Hg in M1 wordt voorgesteld in Tabel 7.8.

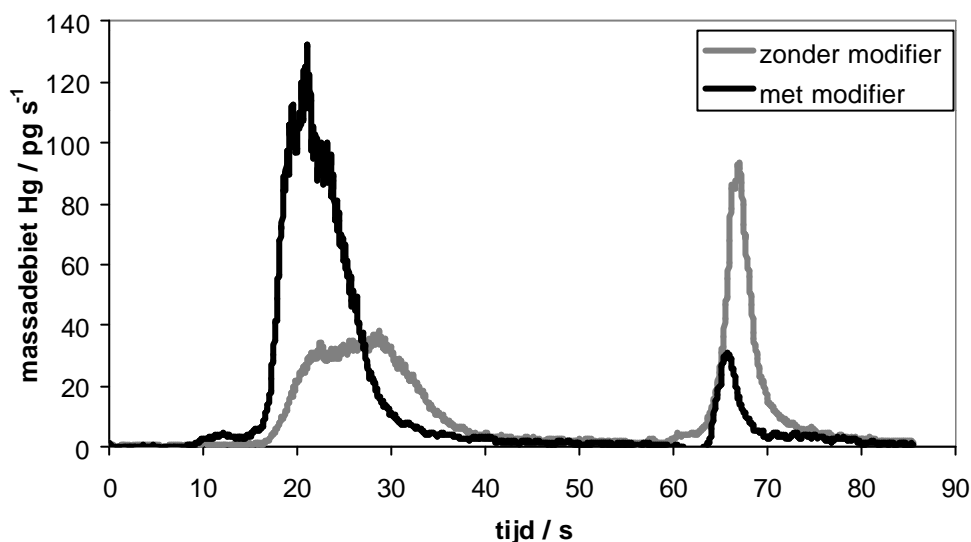
**Tabel 7.8.** Resultaten van M1 voor de fractionering met verhoogde temperatuur en Pd/ascorbinezuur als matrixmodifier.

Monster	M1					
	Resultaat ± 95%c.i. (w.w.)					
	Totaal Hg		MeHg		Anorg. Hg	
<b>Referentie</b>	0,205 ± 0,025		-		-	
<b>Nat</b>	0,216 ± 0,014 RSD = 9,9% n = 11	0,198 ± 0,012 RSD = 7,3% n = 8	0,185 ± 0,012 RSD = 9,4% n = 11	0,177 ± 0,009 RSD = 6,3% n = 8	0,031 ± 0,004 RSD = 18% n = 11	0,021 ± 0,004 RSD = 18% n = 8
<b>Gevries- droogd in bootje</b>	0,232 ± 0,013 RSD = 9,4% n = 14		0,202 ± 0,014 RSD = 12% n = 14		0,030 ± 0,003 RSD = 19% n = 14	

De verkregen resultaten zijn in goede overeenkomst met de referentiewaarde en met elkaar. Het effect van de modifier Pd/ascorbinezuur op de fractionering van Hg in het natte monster wordt geïllustreerd aan de hand van Figuur 7.8. Het massadebietprofiel voor M1 met modifier vertoont bij eenzelfde temperatuurprogramma een verhoogd (weliswaar vertraagd) massadebiet, wat erop wijst dat de modifier dienst doet als fysische drager, waardoor de transportefficiëntie verhoogd wordt. Het effect van de modifier op het gevriesdroogde monster wordt geïllustreerd aan de hand van Figuur 7.9. Ook hier is een verhoging waar te nemen voor MeHg, maar tegelijkertijd ook een vermindering van het anorganisch Hg. Door toevoeging van de matrixmodifier is er dus een verandering voor de fractionering. Dit kan te wijten zijn aan het ascorbinezuur. Er is een overmaat ascorbinezuur aanwezig. Niettegenstaande kwik minder edel is dan palladium, is het eventueel mogelijk dat  $\text{Hg}^{2+}$  ( $E^0 \text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0 = +0,851 \text{ V}$ ) gereduceerd wordt tot  $\text{Hg}^0$ , door de overmaat ascorbinezuur. Het  $\text{Hg}^0$  kan dan, doordat bij een hogere temperatuur gewerkt wordt, vrijkomen samen met het MeHg. Doordat het gevriesdroogde monster in het bootje, eerst als nat monster in contact is gekomen met de Pd/ascorbinezuur-modifier, alvorens het gevriesdroogd werd, kan ook hier hetzelfde effect als voor het natte monster optreden. De temperatuur is ook niet altijd even goed onder controle te houden, daar een vermogen dient ingesteld te worden, waardoor de temperatuur kan verschillen naarmate de grafietbuis meer of minder gebruikt is. Ook is de pyrometer, die instaat voor de temperatuurmeting, niet geschikt om een accurate temperatuuruitlesing te geven bij zo'n lage temperaturen. Een thermokoppel werd af en toe gebruikt om de temperatuur te meten. Dit verklaart ook deels het feit dat er geen verschil is in fractionering tussen het natte monster met of zonder toevoeging van een modifier. De temperatuur was vermoedelijk hoger dan voor de gevriesdroogde monsters.



**Figuur 7.8.** Effect van Pd/ascorbinezuur-modifier op het massadebiet van een nat M1-monster.



**Figuur 7.9.** Effect van Pd/ascorbinezuur-modifier op het massadebiet van een gevriesdroogd M1-monster in bootje.

Er werd dan ook nagegaan of de Pd/ascorbinezuur-modifier hetzelfde effect heeft op een gewoon gevriesdroogd monster, waarbij het monster pas na vriesdrogen in contact komt met de Pd/ascorbinezuur-modifier. In Tabel 7.9. zijn de resultaten weergegeven.

**Tabel 7.9.** Resultaten voor de fractionering van Hg in M1 (normaal gevriesdroogd) met Pd/ascorbinezuur als modifier.

M1	Resultaat $\pm$ 95% c.i. / mg kg <sup>-1</sup> (w.w.)		
	Totaal Hg	MeHg	Anorg. Hg
Normaal gevriesdroogd	0,182 $\pm$ 0,010	0,128 $\pm$ 0,010	0,054 $\pm$ 0,002
	RSD = 6,0%	RSD 8,5%	RSD = 4,8%
	n = 7	n = 7	n = 7

Het resultaat voor het totaal Hg is in overeenstemming met de referentiewaarde, wat doet vermoeden dat het gebruik van Pd/ascorbinezuur als modifier het transportefficiëntieprobleem kan verhelpen. Vergelijken we bovendien deze resultaten met deze voor het gevriesdroogde monster zonder modifier (Tabel 7.7.) dan wordt er een verhoging van MeHg-concentratie vastgesteld met modifier, terwijl het anorganisch Hg vergelijkbaar is. Hieruit kan afgeleid worden dat er voor het normaal gevriesdroogd monster geen effect van ascorbinezuur op het anorganisch Hg kon worden vastgesteld, wat wel het geval was voor de monsters die nat in contact kwamen met de modifier.

Om het eventuele effect van het ascorbinezuur voor natte monsters te vermijden, werd een andere manier aangewend om palladium in gereduceerde vorm te krijgen. Door voorverwarming van het palladium tot 750-1000 °C (25 s), werd het palladium geprereduceerd, waarna het monster kon worden toegevoegd. In Tabel 7.10. zijn de resultaten voor het natte M1-monster hiervoor weergegeven.

**Tabel 7.10.** Resultaten voor de fractionering van Hg in M1 met geprereduceerd palladium als modifier.

M1	Resultaat $\pm$ 95% c.i. / mg kg <sup>-1</sup> (w.w.)		
	Totaal Hg	MeHg	Anorg. Hg
	0,183 $\pm$ 0,018	0,120 $\pm$ 0,007	0,063 $\pm$ 0,015
Nat	RSD = 13% n = 9	RSD 7,2% n = 9	RSD = 30% n = 9

Het aldus verkregen resultaat voor totaal Hg is in overeenstemming met de referentiewaarde en het gehalte aan anorganisch Hg komt overeen met het gehalte gevonden voor het gevriesdroogde monster zonder modifier, evenals voor het normaal gevriesdroogde monster met Pd/ascorbinezuur als modifier. Dit kan er dus inderdaad op wijzen dat het ascorbinezuur een deel van het anorganisch Hg reduceerde. Het niet altijd goed kunnen controleren van de oventemperatuur, waardoor de temperatuur eventueel te hoog was, wordt echter ook niet uitgesloten.

### 7.3.4.2. Tonijn

Er werd ook nog een ander reëel monster geanalyseerd van mariene oorsprong, nl. tonijn uit blik. Hiertoe werd het vocht uitgelekt, waarna dezelfde monstervoorbereiding werd gevolgd als voor de andere reële monsters (zie § 7.3.4.1.1.). Geprereduceerd palladium werd als matrixmodifier gebruikt voor zowel natte als gevriesdroogde monsters. In Tabel 7.11. zijn de resultaten van de fractionering van Hg in natte en gevriesdroogde monsters van tonijn, voorgesteld.

**Tabel 7.11.** Resultaten van de fractionering van Hg in tonijn voor natte en gevriesdroogde monsters.

Tonijn	Resultaat $\pm$ 95% c.i. / mg kg <sup>-1</sup>		
	Totaal Hg	MeHg	Anorg. Hg
Nat	0,054 $\pm$ 0,013	0,029 $\pm$ 0,011	0,025 $\pm$ 0,005
	RSD = 19% n = 5	RSD 29% n = 5	RSD = 15% n = 5
Gevriesdroogd	0,040 $\pm$ 0,009	0,023 $\pm$ 0,004	0,016 $\pm$ 0,007
	RSD = 9,5% n = 3	RSD = 7,2% n = 3	RSD = 16% n = 3

Hieruit blijkt ook een goede overeenkomst tussen de natte en de gevriesdroogde monsters, met vrij lage Hg-gehalten.

### 7.3.5. Haarmonsters

De toepasbaarheid van de methode werd ook uitgetest op een ander biologisch materiaal, dat interessant is vanuit toxicologisch standpunt, nl. haar. Het feit dat er slechts weinig materiaal nodig is voor de analyse met ETV-ICP-IDMS, maakt de toepasbaarheid van deze methode bijzonder interessant. Haar is een goede biomonitor voor MeHg. MeHg wordt geïncorporeerd in het hoofdhaar ter hoogte van het haarzakje en vertoont een correlatie met de concentratie in het bloed. Haar-tot-bloed-verhoudingen bij de mens worden geschat op ongeveer 250:1, uitgedrukt als mg Hg kg<sup>-1</sup> haar tot mg Hg L<sup>-1</sup> bloed. Eens in het haar geïncorporeerd, is het MeHg stabiel, waardoor longitudinaal de geschiedenis van MeHg-gehalten in het bloed kan nagegaan worden [EPA,1997]. Naast MeHg wordt ook anorganisch Hg in haar teruggevonden, dat voornamelijk afkomstig is van blootstelling aan elementaire Hg-damp. Onderzoek naar Hg-pollutie in het Amazonegebied in Brazilië, wees uit dat er sterk verhoogde concentraties aan MeHg gevonden werden (afkomstig van de inname van vis met verhoogde concentraties), alsook aan anorganisch Hg bij goudontginnings, afkomstig van de blootstelling aan Hg-damp [Akagi, 1995]. Er wordt voor de totale Hg-concentratie in haar een referentiewaarde van 2 mg kg<sup>-1</sup> gehanteerd voor een algemene populatie. De concentratie kan sterk variëren, afhankelijk van vooral de visconsumptie. Ook worden studies uitgevoerd naar het effect van amalgaamvullingen op het anorganisch Hg-gehalte in haar.

Voor de optimalisatie werd gebruik gemaakt van referentiemateriaal IAEA-086 (International Atomic Energy Agency, Oostenrijk), waarvoor aanbevolen waarden voor totaal Hg en voor MeHg werden gepubliceerd. Deze zijn het resultaat van interlaboratoriumgemiddelden (door een interlaboratoriumtest) en van expertlaboratoriumgemiddelden. Het gemiddelde voor MeHg van de interlaboratoriumtest was echter 14% hoger dan dat van de expertlaboratoria en

de individuele resultaten vertoonden geen normale distributie, waardoor enkel de resultaten van de expertlaboratoria genomen werden [Heller-Zeisler, 1998].

### 7.3.5.1. Fractionering van Hg in IAEA-086

Voor de fractionering van Hg in het haarmonster, werd hetzelfde temperatuurprogramma aangewend als voor de vismonsters en werd Pd/ascorbinezuur als matrixmodifier gebruikt. In Tabel 7.12. zijn de resultaten weergegeven.

**Tabel 7.12.** Resultaten voor de fractionering van Hg in M1 met geprereduceerd palladium als modifier.

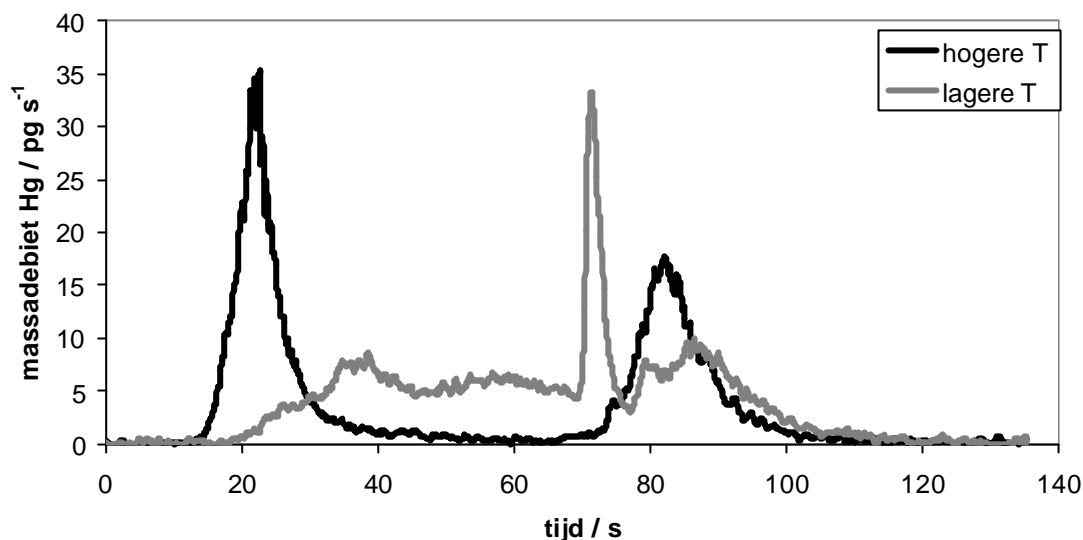
<b>Resultaat ± 95% c.i. / mg kg<sup>-1</sup> (als Hg)</b>			
	<b>Totaal Hg</b>	<b>MeHg</b>	<b>Anorg. Hg</b>
<b>Referentiewaarde</b>	0,573 ± 0,039	0,258 ± 0,021	-
	0,607 ± 0,051	0,332 ± 0,040	0,275 ± 0,015
<b>ETV-ICP-IDMS</b>	RSD = 12% n = 10	RSD = 17% n = 10	RSD = 30% n = 9

Er werd een goede overeenkomst verkregen met de referentiewaarde voor de totale Hg-bepaling. Voor de MeHg-bepaling is het resultaat echter wat hoger en significant verschillend van de referentiewaarde (gemiddelde van interlaboratoriumtest was 0,294 mg kg<sup>-1</sup> [Heller-Zeisler, 1998]). Het gebruik van geprereduceerd Pd als modifier of geen modifier, kon deze situatie niet veranderen. Deze is voornamelijk te wijten aan de beperkingen van de ETV-oven, waarbij het temperatuurprogramma ingesteld wordt aan de hand van geleverd vermogen en dus niet aan de hand van een temperatuurcontrole, zoals reeds eerder vermeld. Niettegenstaande het hier ook een biologisch monster betreft, lijkt de temperatuurcontrole kritischer voor dit type monster, vermoedelijk door de enigszins andere matrixsamenstelling. Pogingen om te werken bij een lagere temperatuur (220 °C) leidden tot de onvolledige vervluchtiging van MeHg. Dit wordt geïllustreerd aan de hand van Figuur 7.10.

Het gebruik van een ETV-oven met een betere en stabielere temperatuurcontrole zou de volledige fractionering van dit monster moeten mogelijk maken.

Aangezien de fractionering van Hg in dit haarmonster onvoldoende succesvol was (althans met de aangewende ETV-oven), werd overgegaan op de totale Hg-bepaling.





**Figuur 7.10.** Massadebietprofielen van IAEA-086 bij hogere en lagere temperatuur.

### 7.3.5.2. Totale Hg-bepaling in IAEA-086

Voor de totale Hg-bepaling in het referentiemateriaal IAEA-086 werd het temperatuurprogramma met slechts 1 temperatuursstap, aangewend. Het bekomen resultaat is voorgesteld in Tabel 7.13.

**Tabel 7.13.** Resultaat verkregen voor de totale Hg-bepaling in IAEA-086 met ETV-ICP-IDMS.

IAEA-086 resultaat $\pm$ 95% c.i. / $\text{mg kg}^{-1}$	
Referentiewaarde	ETV-ICP-IDMS
0,573 $\pm$ 0,039	0,602 $\pm$ 0,065 RSD = 19% n = 14

Het resultaat vertoont een goede overeenkomst met de referentiewaarde, waardoor kan besloten worden, dat voor dit type monster wel een accurate totale Hg-bepaling met behulp van ETV-ICP-IDMS en species-niet-specifieke isotopendilutie als kalibratiemethode, mogelijk is.

### 7.3.5.3. Totale Hg-bepaling in reële haarmonsters

#### 7.3.5.3.1. *Monstervoorbereiding reële monsters*

Aangezien enkel de bepaling van het endogeen Hg gewenst is, werden de reële haarmonsters gewassen volgens een aangepast procédé voorgesteld door IAEA [Cortes Torro,

1993]. Het haar werd achtereenvolgens gewassen al roerend gedurende telkens 10 minuten in aceton (Panreac, Spanje), driemaal in Milli-Q water en nogmaals in aceton. Vervolgens werd het haar gedroogd aan de lucht tussen kimwipes, geknipt in kleinere stukjes en gehomogeniseerd met een dismembrator.

### 7.3.5.3.2. Resultaten

Er werden haarmonsters van 3 verschillende personen geanalyseerd. De resultaten zijn voorgesteld in Tabel 7.14.

**Tabel 7.14.** Resultaten van de totale Hg-bepaling in reële haarmonsters met ETV-ICP-IDMS.

Persoon	Totaal Hg Resultaat $\pm$ 95% c.i. / mg kg <sup>-1</sup>
V, 22 maanden	0,264 $\pm$ 0,023 RSD = 9,4% n = 7
V, 27 jaar	0,451 $\pm$ 0,021 RSD = 4,4% n = 6
M, 57 jaar	0,412 $\pm$ 0,024 RSD = 5,1% n = 5

De Hg-concentraties gevonden in deze monsters zijn vrij laag en bevinden zich in het normale concentratiegebied van niet-specifiek blootgestelde personen. Opvallend is de goede herhaalbaarheid van de bepalingen.

### 7.3.6. Totale Hg-bepaling in BCR CRM 320, riviersediment

Als laatste werd de accuratesse voor de totale Hg-bepaling in een milieumatrix nagegaan. Hiertoe werd het gecertificeerd referentiemateriaal BCR CRM 320 (riviersediment) geanalyseerd. Hiervoor werd hetzelfde temperatuurprogramma gebruikt als voor de totale Hg-bepaling in de biologische materialen. Het resultaat is voorgesteld in Tabel 7.15.

Het resultaat verkregen met ETV-ICP-IDMS komt overeen met de gecertificeerde waarde. Het gebruik van species-niet-specifieke isotopendilutie als kalibratiemethode is dus geschikt voor de totale Hg-bepaling in tal van matrices.

**Tabel 7.15.** Resultaat verkregen voor de totale Hg-bepaling in BCR CRM 320 met ETV-ICP-IDMS.

Referentiewaarde	Resultaat $\pm$ 95% c.i. / mg kg <sup>-1</sup>
1,03 $\pm$ 0,16	ETV-ICP-IDMS 1,21 $\pm$ 0,29 RSD = 23% n = 6

## 7.4. Besluit

Het gebruik van isotopendilutie met species-niet-specifieke spike als kalibratiemethode voor de fractionering van Hg-species in biologische referentiematerialen, nl. vis van mariene oorsprong, leidde tot accurate resultaten. De behaalde detectielimieten zijn ruimschoots voldoende voor de beoogde doelstelling en analoog aan deze bekomen via andere methoden.

Bij de toepassing van de methode op de analyse van reële monsters met een enigszins andere matrix (zoetwatervis) traden enige complicaties op. De transportefficiëntie voor dit type monster bleek te laag te zijn om tot accurate resultaten te leiden. Het gebruik van Pd/ascorbinezuur als modifier kon dit probleem verhelpen voor gevriesdroogde monsters, daar waar voorzichtigheid dient geboden te worden in het geval van natte monsters, waar een wijziging in de fractionering kan optreden, vermoedelijk door toedoen van het ascorbinezuur (reductans). Het gebruik van gepre-reduceerd Pd kon voor de natte monsters een oplossing bieden, waardoor ook voor de directe fractionering van Hg in natte monsters, resultaten verkregen werden die een goede overeenkomst vertoonden met de gevriesdroogde monsters. Ook voor de totale Hg-bepaling van zowel natte als gevriesdroogde monsters, met een 1-stapstemperatuurprogramma, werden resultaten verkregen die een goede overeenkomst vertoonden met de referentiewaarde. Dit wijst erop dat ondanks het feit dat er ernstige matrixeffecten optreden, de aangewende isotopendilutiemethode hiervoor accuraat kan corrigeren.

De fractionering van Hg in een ander type monster, nl. haar, was minder accuraat, omdat de aangewende temperatuur voor dit type monster kritischer is en de gebruikte oven hierbij beperkingen vertoonde, wat temperatuurcontrole en -stabiliteit betreft. De totale Hg-bepaling leidde evenwel voor dit haarmonster evenals voor een sedimentmonster tot accurate resultaten.

De totale Hg-bepaling met behulp van ETV-ICP-IDMS biedt meer voordelen t.o.v. de pyrolysemethode met CVAAS en CVAFS, daar deze niet beperkt is tot materiaal met een lage organische matrixsamenstelling.

---

## Referenties

**[Akagi, 1995]**

H. Akagi, O. Malm, Y. Kinjo, M. Harada, F.J.P. Branches, W.C. Pfeiffer, H. Kato, *Sci. Total Environ.*, 1995, **175**, 85

**[Bloom, 1992]**

N.S. Bloom, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 1992, **49**, 1010

**[Belarra, 1998]**

M.A. Belarra, M. Resano, J.R. Castillo, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 489

**[Burns-Flett, 2001]**

E. Burns-Flett, *persoonlijke mededeling*, 2001

**[Cortes Torro, 1993]**

E. Cortes Torro, J.J.M. De Goeij, J. Bacso, Y-D. Cheng, L. Kinova, J. Matsubara, S. Niese, T. Sato, G.R. Wesenberg, U. Muramatsu, R.M. Parr, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1993, **167**, 413

**[Donais, 1997]**

M.K. Donais, R. Saraswati, E. Mackey, R. Demiralp, B. Porter, M. Vangel, M. Levenson, V. Mandic, S. Azemard, M. Horvat, K. May, H. Emons, S. Wise, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1997, **358**, 424

**[EPA, 1997]**

EPA, *Health Effects of Mercury and Mercury Compounds. Mercury study – Report to Congress*, vol. V, United States Environmental Protection Agency, EPA-452/R-97-007, 1997

**[Falter, 1997]**

R. Falter, G. Ilgen, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1997, **358**, 401

**[Fischer, 1993]**

R. Fischer, S. Rapsomanikis, M. Andreae, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 763

**[Gelaude, 2002]**

I. Gelaude, R. Dams, M. Resano, F. Vanhaecke, L. Moens, *Anal. Chem.*, 2002, **74**, 3833

**[Heller-Zeisler, 1998]**

S.F. Heller-Zeisler, R.M. Parr, R. Zeisler, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1998, **360**, 419

**[Heumann, 1988]**

K.G. Heumann, In: *Inorganic Mass Spectrometry*, F. Adams, R. Gijbels, R. van Grieken (Eds.), Wiley, New York, 310-311, 1988

**[Heumann, 1998]**

K.G. Heumann, S.M. Gallus, G. Rädlinger, J. Vogl, *Spectrochim. Acta Part B*, 1998, **53**, 273

**[Hintelmann, 1993]**

H. Hintelmann, R.D. Wilken, *Appl. Organomet. Chem.*, 1993, **7**, 173

**[Hintelmann, 1997]**

H. Hintelmann, R. Falter, G. Ilgen, R.D. Evans, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1997, **358**, 363

**[Horvat, 1992]**

M. Horvat, A.R. Byrne, *Analyst*, 1992, **117**, 665

**[Huo, 2000]**

D. Huo, H.M. Kingston, B. Larget, *Application of isotope dilution in elemental speciation: speciated isotope dilution mass spectrometry (SIDMS)*, In: *Elemental Speciation: New Approaches for Trace Element Analysis*, J.A. Caruso, K.L. Sutton, K.L. Ackley (Eds.), Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2000

**[Jimenez, 1997]**

M.S. Jimenez, R.E. Sturgeon, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 597

**[Liaw, 1997]**

M.J. Liaw, S.J. Jiang, Y.C. Li, *Spectrochim. Acta Part B*, 1997, **52**, 779

**[Palmieri, 2000]**

H.E.L. Palmieri, L.V. Leonel, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2000, **366**, 466

**[Ramalhosa, 2001]**

E. Ramalhosa, S. Río-Segade, E. Pereira, C. Vale, A. Duarte, *Analyst*, 2001, **126**, 1583

**[Rapsomanikis, 1991]**

S. Rapsomanikis, P.J. Craig, *Anal. Chim. Acta*, 1991, **248**, 563

**[Río-Segade, 1999]**

S. Río-Segade, C. Bendicho, *Spectrochim. Acta Part B*, 1999, **54**, 1129

**[Rodriguez-Pereiro, 1998]**

I. Rodriguez-Pereiro, A. Wasik, R. Lobinski, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 743

**[Rottmann, 1994]**

L. Rottmann, K.G. Heumann, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1994, **350**, 221

**[Slaets, 1999]**

S. Slaets, F. Adams, I. Rodriguez, R. Lobinski, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 851

**[Saouter, 1994]**

E. Saouter, B. Blattmann, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 2031

**[Tseng, 1997]**

C.M. Tseng, A. De Diego, F.M. Martin, D. Amouroux, O.F.X. Donard, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 743

**[Tu, 2000]**

Q. Tu, J. Qian, W. Frech, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 1583

**[Vanhaecke, 1997]**

F. Vanhaecke, S. Boonen, L. Moens, R. Dams, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 125

**[Willie, 1997]**

S.N. Willie, D.C. Grégoire, R. Sturgeon, *Analyst*, 1997, **122**, 751



---

## **8. Samenvatting en besluit**

---





Kwik behoort tot de meest toxische metalen en neemt een unieke plaats in omwille van zijn chemische en fysische eigenschappen. Het is namelijk het enige metaal dat vloeibaar is bij kamertemperatuur. Dit maakt van kwik een aantrekkelijk element voor tal van toepassingen in industrie, mijnbouw, metallurgie, geneeskunde en tandheelkunde, waardoor het ook wijdverspreid in het milieu terecht komt. Naast deze antropogene bronnen wordt het ook vrijgesteld door tal van natuurlijke bronnen. Daar het kwik bij kamertemperatuur voornamelijk in gasvormige fase voorkomt, wordt een intens contact met de verschillende delen van het ecosysteem mogelijk, waardoor het element zich via de atmosfeer snel verspreidt in de hydro-, bio-, en lithosfeer. Door zijn gasvormige toestand kan het ook in de atmosfeer over lange afstanden getransporteerd worden, waardoor het een verblijftijd heeft van ongeveer 1 jaar en later afgezet kan worden in omgevingen die weinig of geen intense kwikbronnen in de nabijheid hebben, waardoor kwik als globale pollutant dient beschouwd te worden.

De opname van kwik door de mens is zeer efficiënt via de ademhaling (80% van gasvormig Hg wordt opgenomen), maar kan tevens gebeuren via de huid en via de orale inname van voedsel. Hg komt voor in verschillende chemische en fysische vormen met verschillende eigenschappen en toxiciteit. Zo zijn organokwikverbindingen toxischer dan anorganisch kwik. Vanuit toxicologisch standpunt is methylkwik het belangrijkste, omdat het voornamelijk gevormd wordt in aquatisch milieu, door biotische en abiotische processen, waardoor het via bioaccumulatie in de voedselketen terecht komt. Niettegenstaande de toxiciteit van kwik reeds vroeg gekend was, kan de oorsprong van de huidige interesse voor Hg op milieu- en gezondheidsgebied teruggebracht worden tot de vijftiger jaren met de catastrofe in Minamata (Japan), veroorzaakt door methylkwikvergiftiging als gevolg van de inname van grote hoeveelheden vis en schaaldieren, gecontamineerd met MeHg door industriële lozing ervan. De heropleving van de goudontginning in ontwikkelingslanden, leidt ook in deze landen tot vernieuwde interesse naar Hg in het milieu.

Omwille van zijn toxiciteit en gemakkelijke opname via de ademhaling werd kwik initieel opgenomen in de EU-kaderrichtlijn 96/62/EC voor de luchtverontreiniging als één van de dertien nader te onderzoeken luchtverontreinigende stoffen, die continu of discontinu zullen dienen gemeten te worden en dit met het oog op de uitwerking in de toekomst van een dochterrichtlijn lucht op Europees vlak, met milieukwaliteitsnormen voor kwik. Deze richtlijn was de rechtstreekse aanleiding voor de eerste doelstelling van dit werk, nl. onderzoek uitvoeren naar kwikmetingen in omgevingslucht en dit in opdracht van de Vlaamse Milieumaatschappij (VMM). Dit hield in dat een aantal meetmethodieken voor kwik met elkaar dienden vergeleken te worden en dat op een aantal plaatsen te velde over een beperkte periode kwikmetingen dienden uitgevoerd te worden. Deze eerste doelstelling hield de optimalisatie en de vergelijking

van de gebruikte meetmethoden in. Hiertoe werd enerzijds gebruik gemaakt van een manuele bemonsteringsmethode met analyse van het monster in het labo met behulp van atoomabsorptie- en atoomfluorescentiespectrometrie, en anderzijds van twee commercieel verkrijgbare automatische monitoren, die een semi-automatische Hg-bepaling in de omgevingslucht toelaten. Deze werden op verschillende plaatsen in afzonderlijke periodes ingezet ter voorbereiding van de uitbouw van een immissiemeetnet in Vlaanderen.

Kwik komt in de atmosfeer voornamelijk voor onder drie vormen: elementair gasvormig kwik, reactief gasvormig kwik (RGM) en kwik geassocieerd met aërosolen (TPM, deeltjesvormig kwik). De bemonstering en bepaling van atmosferisch Hg wordt vaak gedaan als totaal gasvormig Hg (TGM), dat voornamelijk is samengesteld uit elementair gasvormig Hg met geringe fracties van andere vluchtige species zoals  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  of  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  en vertegenwoordigt het grootste deel (> 90%) van de totale Hg-concentratie in de lucht. Het belang van de bepaling van verschillende relevante Hg-species in de atmosfeer, zit hem in de noodzaak om de processen van emissie, transport, transformatie en depositie van atmosferisch Hg op te helderen en te verklaren.

In dit werk werden het totaal gasvormig Hg (TGM) en het deeltjesvormig Hg (TPM) bemonsterd via een manuele methode. Voor de bemonstering van TGM werden twee verschillende absorbers onderzocht, nl. goudgecoate kwartzand- en goudgecoate silicagelabsorbers. Hierbij werden collectierendement, kwantitatief karakter van de desorptie en herhaalbaarheid van het absorptie-desorptieproces nagegaan, waaruit de superioriteit van de silicagelabsorber bleek. Bovendien was slechts 35 mg van het silicagel nodig (t.o.v. 900 mg van het kwartzand), waardoor er tijdens de bemonstering een kleiner drukverval was, en de korrelgrootte kleiner en homogener was, zodat een grotere actief oppervlakte-volumeverhouding werd bekomen. De blancowaarden waren laag ten opzichte van de te verwachten bemonsterde hoeveelheden Hg. Voor de bemonstering van TPM werd geopteerd om een methode en filtermateriaal uit te kiezen, waarbij geen natchemische destructie diende aangewend, maar waarbij het kwik vrijgesteld kon worden door pyrolyse, waarna het geïncubeerd werd op een goudabsorber. Er werd geopteerd om hiervoor kwartzvezelfilters te gebruiken.

Voor de detectie van het Hg werd gebruik gemaakt van koude damp atoomabsorptie- en atoomfluorescentiespectrometrie (CVAAS en CVAFS), waarbij beide spectrometers in serie geplaatst werden. Via tweetrapsdesorptie werd het geabsorbeerde Hg vrijgesteld en naar de spectrometers geleid. De bekomen detectielimieten waren voor beide spectrometers analoog en bijzonder laag in vergelijking met de te bemonsteren hoeveelheden kwik.

Uit de studie van de twee automatische kwikmonitoren (Gardis-1A en Tekran 2537A) is gebleken dat beide automatisch en onafhankelijk kunnen functioneren. Door de aanwezigheid van twee goudabsorbers in de Tekran-monitor kan ononderbroken op een semi-continue wijze bemonsterd worden, terwijl de Gardis-monitor na elke bemonstering 4 minuten vereist voor de analyse. De gevoeligheid en detectielimiet voor beide monitoren volstaan ruimschoots voor de bepaling van kwikgehalten in achtergrondstations. De Tekran-monitor voert automatisch op in te stellen tijdstippen een herkalibratie uit met behulp van een ingebouwd permeatiesysteem. De Gardis-monitor vereist echter een manuele herkalibratie om de 2 weken, wegens de instabiliteit van de gevoeligheid. Door zijn draagbaarheid en korte opwarmingstijd is deze monitor echter bijzonder geschikt om occasioneel snelle kwikmetingen uit te voeren, maar is minder betrouwbaar om routinematige analyses uit te voeren omwille van de geringe robuustheid, instabiele gevoeligheid gekoppeld aan de afwezigheid van een automatische herkalibratie en de afwezigheid van een interne debietmeter of mass flow controller. Het toestel vertoont ook beperkingen bij de detectie van hoge concentraties in de nabijheid van emissiebronnen en doordat na elke meting bemonsteringstijd verloren gaat door de analyse, kan het eventueel kortstondige piekconcentraties niet registreren. De Tekran is niet draagbaar, vereist de aanwezigheid van gasflessen voor de werking en is complexer om te bedienen, maar biedt dan ook meer mogelijkheden. Dit toestel is bijzonder geschikt om routinematig te meten, daar het ononderbroken semi-continue metingen toelaat, die betrouwbaar en accuraat zijn, mede door de automatische herkalibratie, waardoor het gedurende lange perioden zonder toezicht kan werken.

Dit experimenteel onderzoek heeft aangetoond dat het mogelijk is met de manuele bemonsterings- en analysemethode op vrij accurate en precieze wijze TGM te bepalen na een monsterneming van 24 uur. Voorzichtigheid is geboden met het bemonsteringsmateriaal om contaminatieproblemen uit te sluiten. De veldtesten, simultaan met 24 uur-bemonstering van de manuele methode, hebben aangetoond dat beide automatische monitoren accurate resultaten opleveren. Er werden veldtesten uitgevoerd in Gent, Brugge en Zelzate. De meest voorkomende gehalten in de stations in Zelzate en Brugge lagen tussen 1,5 en 2,5 ng m<sup>-3</sup>, waarden die zich in het concentratiegebied bevinden voor typische achtergrondwaarden (tussen 1,5 en 2 ng m<sup>-3</sup>) in de lagere troposfeer. De gemiddelde concentratie aan TGM in Gent (2,9 ng m<sup>-3</sup>) was iets hoger dan voor de andere stations. De gehalten aan TPM waren in het algemeen zeer laag (< 0,2 ng m<sup>-3</sup>), op enkele uitzonderingen na. Het procentueel gehalte aan TPM was voor het station in Zelzate (3,8%) iets hoger dan voor de andere stations (1,2%). Bij de veldtesten in Tessengerlo in de onmiddellijke nabijheid van potentiële kwikemissiebronnen, werden grote variaties in de gemiddelde concentratie teruggevonden, afhankelijk van de windrichting. Hierbij konden kortstondige piekconcentraties van meer dan 500 ng m<sup>-3</sup> geregistreerd worden. Niettegenstaande hier dus duidelijk industriële invloed op de

concentraties aan Hg in de omgevingslucht kon worden waargenomen, werd de advieswaarde van de Wereldgezondheidsorganisatie van  $1 \mu\text{g m}^{-3}$  als jaargemiddelde niet overschreden.

Om de toestand van de omgevingslucht in Vlaanderen te kunnen evalueren, is dus een immissiemeetnet nodig, waarbij naast achtergrondstations, omgevingen met potentiële Hg-emissiebronnen zeker niet mogen uitgesloten worden. Hierbij dient langdurig gemeten te worden, daarbij de meteorologische parameters registrerend, om een inzicht te krijgen in de verschillende invloeden. Het gebruik van een automatische monitor kan kortstondige piekconcentraties registreren, daar waar bij een 24-uur meting, dit enkel resulteert in een hogere gemiddelde concentratie. Er zijn ondertussen meer automatische monitoren op de markt gebracht, waarvan één (Tekran) zich niet enkel meer beperkt tot de analyse van TGM. Aangezien er nog steeds verschillen bestaan tussen verschillende methoden voor de analyse van TPM en zeker RGM, is verder onderzoek hiernaar niet overbodig.

Het gebruik van koude damp atoomabsorptie- en atoomfluorescentiespectrometrie werd verder uitgebreid naar een aantal andere toepassingen, zoals naar de totale Hg-bepaling in biologische en milieumonsters, aan de hand van een aantal referentiematerialen. De pyrolysemethode is efficiënt en heel snel, niettemin kunnen pyrolyseproducten interfereren tijdens de meting. Om dit te vermijden werd een zuiveringstrap gebruikt bestaande uit o.a. zilverwol, waardoor de pyrolysegassen katalytisch geoxideerd worden bij 500-800 °C. De pyrolysetechniek is echter niet bruikbaar voor biologische monsters en milieumonsters met een hoog gehalte aan organisch materiaal. Hiervoor werden de monsters opgelost door middel van een zure microgolfdestructie, waarna het Hg vrijgesteld werd door de reductie-aëratietechniek, waarbij tinchloride het aanwezige  $\text{Hg}^{2+}$  reduceerde tot  $\text{Hg}^0$ , dat uit de oplossing geborrelt werd door argongas en geïncubeerd werd op een goudabsorber, waarna het via tweetrapsdesorptie vrijgesteld en gedetecteerd werd. Met beide methoden werden accurate resultaten bekomen. Voor de reductie-aëratietechniek werd een precisie bekomen die in de meeste gevallen beter was dan 5%. Voor de pyrolysetechniek was de precisie minder goed als gevolg van de monsterinhomogeniteit (monsterhoeveelheid slechts 10 mg). Anderzijds is de pyrolysetechniek minder tijdrovend, door het gebrek aan een natte monstervoorbereiding, waardoor ook risico's op contaminatie en analietverliezen verminderd worden.

Een tweede doelstelling van dit werk bestond uit de evaluatie van elektrothermische vervluchtiging inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie (ETV-ICPMS) voor de directe bepaling van totaal Hg en Hg-species in biologische en milieumonsters. Chromatografische technieken, zoals gaschromatografie (GC) en vloeistofchromatografie (HPLC), gekoppeld aan een geschikt detectiesysteem zoals AAS, AFS of ICPMS zijn bijzonder geschikt met het oog op

de speciatie-analyse van verschillende kwikverbindingen, maar behoeven extractie en/of derivatisatie van de beoogde verbindingen. Dit kan leiden tot speciestransformatie en dus resulteren in significante fouten. Methoden, die de directe analyse van vaste monsters mogelijk maken (zoals ETV-ICPMS), zouden contaminatie en/of verliezen door een langdurige en uitgebreide monstervoorbereiding kunnen vermijden, wat een zeer belangrijke factor is in het geval van kwik. Methoden gebaseerd op elektrothermische atomisatie/vervluchtiging beschikken over een zekere mogelijkheid om species te scheiden volgens hun vluchtigheid. Niettemin werden zelden kwantitatieve resultaten gerapporteerd.

Voor de optimalisatie van de fractionering van kwikspecies in een biologisch referentiemateriaal (TORT-2, lobster hepatopancreas), werd verder gebouwd op eerder bekomen resultaten voor de directe totale Hg-bepaling in slibmonsters met ETV-ICPMS. Kwik gedraagt zich namelijk anders dan de meeste andere elementen, waardoor de klassieke procédés voor de optimalisatie en het gebruik van de techniek niet kunnen toegepast worden in het geval van Hg. Een conventioneel temperatuurprogramma gebruikt bij ETV, bevat achtereenvolgens een droogstap, een verassings- of pyrolysestap, een vervluchtigingsstap en een gloeistap. Gezien de hoge dampspanning van Hg en dus zijn lage vervluchtigingstemperatuur, is het onwaarschijnlijk dat de matrix kan verwijderd worden vooraleer het analiet vervluchtigt. Om het risico op analietverliezen te vermijden, werd geopteerd voor een temperatuurprogramma zonder droog-, noch pyrolysestap en dus enkel een vervluchtigingsstap, waarbij het Hg uit het monster wordt vrijgesteld. Voor het referentiemateriaal BCR CRM 146 (sewage sludge, mainly of industrial origin) kon bij een vervluchtigingstemperatuur van 700 °C het kwik vrijgesteld worden alvorens de matrix vervluchtigt, waardoor er geen matrixeffecten optraden. Kalibratie kon gebeuren met behulp van een externe vaste standaard zoals een ander referentiemateriaal met een matrix met analoge samenstelling. Accurate resultaten werden bekomen en de methode werd toegepast op een aantal reële slibmonsters afkomstig van Limburgse waterlopen. Hierbij werd de norm voor de maximum toegestane concentratie in de bodem, zoals gespecificeerd door Vlarem II in Vlaanderen overschreden voor één monster dat afkomstig was van Tessenderlo.

Voor de fractionering van Hg in TORT-2 werd een 2-stapstemperatuurprogramma ingevoerd, waarbij in een eerste vervluchtigingsstap (150-200 °C) het MeHg vrijgesteld werd en in een tweede vervluchtigingsstap (400-700 °C) het anorganisch Hg. Dit kon geverifieerd worden aan de hand van het een ander gecertificeerd referentiemateriaal, nl. DORM-2 (dogfish muscle) dat nagenoeg alleen MeHg bevat en waarbij het MeHg in de eerste vervluchtigingsstap op hetzelfde tijdstip als voor TORT-2 vrijgesteld werd. Co-registratie van het  $^{80}\text{Ar}_2^+$ -signaal, dat een maat is voor plasmabeladingseffecten, toonde aan dat er signaalonderdrukking optrad bij

de tweede piek als gevolg van matrixeffecten. Dit uitte zich tevens in een niet-lineariteit van de massaresponscurve voor het anorganisch kwik. Daarom diende een kalibratiemethode ontwikkeld te worden, die geschikt is voor de afzonderlijke kwantificatie van beide species en die in staat is om te corrigeren voor de waargenomen matrixeffecten. Verscheidene kalibratiemethoden werden geëvalueerd, waaronder in eerste instantie standaardadditie met waterige standaarden en externe kalibratie met vaste standaard. Verder werden ook de mogelijkheden van chemische modificatie en inwendige standaardisatie nagegaan. Hg-standaardoplossingen gaven nauwelijks een signaalrespons en de toevoeging van solvent veroorzaakte signaalonderdrukking die voorheen niet waar te nemen was. Toevoeging van een chemische matrixmodifier waardoor het analiet niet meer gelijktijdig zou vervluchtigen met de matrix was zonder succes en de solventen zorgden tevens voor onoverkomelijke problemen. Voor inwendige standaardisatie kon geen element gevonden worden, dat voldeed aan de vereisten en externe kalibratie met vaste standaard, met een CRM met analoge matrixsamenstelling, lijkt voorlopig niet haalbaar met het oog op de analyse van reële monsters. Als laatste werd kalibratie met een gasvormige isotopisch aangerijkte Hg-standaard geëvalueerd, waarbij standaardadditie en isotopendilutie als mogelijkheden bestaan. Hiertoe werd een stabiele Hg-spike gegenereerd door middel van een permeatiebuisje, geplaatst in een glazen U-buis en ondergedompeld in een gethermostatiseerd waterbad, vermits het emissiedebiet van het permeatiebuisje sterk afhankelijk is van de temperatuur. Polyethyleen werd geschikt bevonden als materiaal voor het permeatiebuisje. Het emissiedebiet werd door middel van AAS en AFS bepaald, waarbij de resultaten voor AAS beïnvloed werden door de gewijzigde isotopische samenstelling. De stabiliteit werd gedurende een aantal dagen gevolgd en was goed. Hierbij diende echter voldoende Hg aanwezig te zijn, zodat het busje binnenin verzadigd was.

Voor de bepaling van isotopenverhoudingen met ICPMS, werd de dode tijd van het detectiesysteem bepaald en werd gecorrigeerd voor massadiscriminatie. Na de bepaling van de isotopische samenstelling van de spike, werd standaardadditie als kalibratiemethode onderzocht. Hierbij werden goede resultaten verkregen voor MeHg. Deze methode was echter niet in staat om te corrigeren voor de matrixeffecten op het anorganisch Hg-signaal. Het gebruik van isotopendilutie met de gasvormige isotopisch aangerijkte Hg-spike, een species-niet-specifieke spike, leidde echter wel tot accurate resultaten voor TORT-2. Door verhoging van de temperatuur van het permeatiebuisje, waardoor een hoger emissiedebiet verkregen werd, kon de methode uitgebreid worden naar monsters met hogere gehalten. De verkregen detectielimieten waren vergelijkbaar met andere technieken en ruimschoots voldoende voor de beoogde toepassing. De toepassing van de methode op reële vismonsters met enigszins andere matrix (zoetwatervis), bracht enkele complicaties met zich mee. De transportefficiëntie

voor dit type monster bleek (door de lage temperatuur bij de fractionering) te laag te zijn om tot accurate resultaten te leiden. Het gebruik van Pd/ascorbinezuur als modifier kon dit probleem verhelpen voor gevriesdroogde monsters, daar waar het ascorbinezuur invloed had op de fractionering in het geval van natte monsters. Door het gebruik van geperreduceerd Pd als modifier voor natte monsters was de fractionering van Hg vanuit natte monsters succesvol. Wegens de beperkingen van de ETV-oven (vermogengecontroleerd i.p.v. temperatuurgecontroleerd) kon dit niet zo succesvol toegepast worden voor de fractionering in haamonsters. Deze methode (met de aangewende ETV-oven) is dus niet toepasbaar voor gelijk welke andere matrix.

Het gebruik van ETV-ICP-IDMS als kalibratiemethode voor de totale Hg-bepaling in zowel natte als gevriesdroogde reële vismonsters, in haarmonsters en in sediment leidde tot accurate resultaten. Deze methode biedt meer voordelen t.o.v. de pyrolysemethode met CVAAS en CVAFS, daar deze niet beperkt is tot materiaal met een laag organisch gehalte. De analysetijd is tevens kort, waardoor deze techniek voor routineanalyse zou kunnen gebruikt worden, althans voor de totale Hg-bepaling. Voor de fractionering zou een betere en stabielere temperatuurcontrole van de ETV-oven tot meer mogelijkheden kunnen leiden, aangezien de fractionering met behulp van ETV-ICP-IDMS een enorme tijdsinstaat kan opleveren in vergelijking met analysemethoden gebruik makend van een uitgebreide monstervoorbereiding. Het gebruik van een tweede, grotere permeatiebuisje, met een nog hoger emissiedebiet, zou de toepasbaarheid voor zowel fractionering als totale Hg-bepaling van de methode kunnen uitbreiden naar monsters met een nog hoger gehalte.

In ieder geval is de isotopendilutiemethode een krachtige kalibratiemethode, die ook de mogelijkheid biedt om speciestransformatie te onderzoeken (weliswaar niet in de gebruikte vorm). Niettegenstaande AAS en AFS nog steeds de meest gebruikte detectiemethoden zijn voor de bepaling van Hg, zal in de toekomst ongetwijfeld meer gebruik gemaakt worden van ICP-IDMS, daar een groot aantal studies naar de incorporatie van Hg in milieu- en biologische monsters gebruik maken van isotopisch aangerijkt Hg. Tevens worden in toxiciteitsstudies, zoals bv. met betrekking tot amalgaamvullingen, ook gebruik gemaakt van aangerijkte Hg-isotopen.





---

## **9. Summary and conclusions**

---



Mercury is one of the most toxic metals on earth and takes a unique place, due to its chemical and physical properties. It is the only metal which is liquid at room temperature. That is why it is used for a lot of purposes in industry, mining, metallurgy, medicine and dentistry. Consequently, it is widespread in the environment, also because of natural sources. Due to the fact that mercury is mainly in the gaseous state at room temperature in the atmosphere, it will be intensively exchanged to other parts of the ecosystem, such as the hydrosphere, biosphere and lithosphere. Being in gaseous state, it has a lifetime of one year in the atmosphere and will be transported over long distances, after which it may be deposited in an environment without intense sources of mercury in the vicinity. For this reason mercury needs to be considered as a global pollutant.

The uptake of mercury by humans is very efficient through respiration (80% of gaseous mercury is absorbed), but also occurs by absorption through the skin and oral intake of food. Hg exists in different chemical and physical forms, with a variety of properties and toxicity patterns. Organic mercury compounds are more toxic than the inorganic ones. From the toxicological point of view, methylmercury is the most toxic and important organic Hg compound, due to its formation predominantly in aquatic environment by biotic and abiotic processes and its ability to bioaccumulate through the food chain up to humans. In spite of the knowledge of the toxicity of mercury in ancient times, the present environmental and health interest in mercury issues started largely in the 1950s with the Minamata disaster caused by MeHg poisoning, which occurred by ingestion of large quantities of fish and shellfish polluted by industrial effluent containing MeHg in Minamata (Japan). New interest emerged by the revival of gold mining in developing countries.

Due to its toxicity and efficient uptake by respiration, mercury was initially included in the EC-directive 96/62/EC for air pollution as one of the 13 pollutants that require more investigation, in order to work out a European daughter directive for air, with quality standards for mercury. This directive was the immediate cause of the first aim of this work, namely to investigate methodologies for measurement of mercury in air, under the authority of the Flemish Environmental Agency (Vlaamse Milieumaatschappij, VMM). This includes, besides the comparison of different measuring methods, also the field monitoring of mercury over a short period of time. The first aim includes the optimisation and comparison of existing methods. On the one hand a manual sampling method was used and analysis was done in the lab with atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry (AAS and AFS) as detection systems, on the other hand two commercially available automatic mercury analysers, which allow a semi-automatic Hg determination in the air, were investigated. These were used at different locations at different times in preparation of the extension of a mercury immission network in Flanders.

Hg exists in the atmosphere mainly in three forms: elemental gaseous Hg, reactive gaseous mercury (RGM) and total particulate mercury (TPM). Most measurements of mercury in the air aim at the determination of total gaseous mercury (TGM), which consists mainly of elemental gaseous mercury and minor fractions of other volatile species such as  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  or  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ . They represent the major part (> 90%) of the total Hg concentration in the air. The importance of determining different relevant Hg species in the atmosphere is required for clarifying and understanding the processes of emission, transport, transformation and deposition of atmospheric Hg.

In this work, the measurement of TGM and TPM was done with the manual sampling method. For two materials, gold coated silicagel and gold coated quartz sand, the collection efficiency, the quantitative characteristics of the desorption and the repeatability of the absorption/desorption were investigated. The silicagel absorber was found to be superior. Moreover, only 35 mg of material were needed (opposite to 900 mg quartz sand), attributable to its smaller and more homogeneous grain size, so that a larger ratio of active surface to volume was obtained. The blanks were low when compared to the expected amounts of sampled Hg. For the collection of TPM, a filter material was chosen that required no chemical destruction. The mercury could be released by pyrolysis, after which it was also collected on a gold absorber. For this purpose, preference was given to quartz fibre filters.

The detection of Hg was done by cold vapour atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry (CVAAS and CVAFS) with the two spectrometers coupled in sequence to each other. The absorbed Hg was released by two trap desorption and led to the spectrometers. Both techniques yielded similar detection limits, which were low compared to the amounts of sampled Hg.

The study of two automatic Hg analysers (Gardis-1A and Tekran 2537A) revealed that both could run automatically and independently. Because of the presence of two gold absorbers in the Tekran monitor, Hg can be sampled semi-continuously, whereas the Gardis monitor requires 4 minutes for the analysis after each sampling cycle. The sensitivity and detection limits of both analysers are largely sufficient for the determination of Hg in 'background environment'. The Tekran analyser allows automatic recalibration owing to the presence of an in-built permeation system. The Gardis monitor, however, requires manual recalibration every two weeks, because of the instability of the calibration. Due to its small size (it is portable) and its short warm-up time, the monitor is very useful for carrying out random Hg measurements in a fast way, but it is less reliable for routine purposes in a network. Its major drawbacks are a lack of robustness, mainly due to instability of sensitivity, and absence of an automatic calibration

system and internal flow meter or mass flow controller. Further, the equipment is not fit to measure high concentrations in the vicinity of emission sources. Moreover, sampling stop during analysis may leave short peak concentrations undetected. The Tekran monitor is not portable and it requires gas cylinders for its operation. It may be more complex to operate, but it offers more possibilities. It is very useful for routine measurements as it provides the ability of semi-continuous measurements, which are reliable and accurate, mainly owing to its automatic recalibration. As a consequence, it is able to operate for long periods without any surveillance.

The results of this study showed that it is possible to determine TGM accurately and precisely by manual sampling and analysis after a sampling time of 24 hours. However, care should be taken with the sampling equipment to prevent problems of contamination. By simultaneously running 2 automatic analysers and the manual method in field measurements, it could be concluded that both instruments give accurate results. Field measurements were done in Ghent, Bruges and Zelzate. Most frequently found values were in the range of 1,5-2,5 ng m<sup>-3</sup>, which is typical for background values (1,5-2 ng m<sup>-3</sup>) in the lower troposphere. The mean concentration of TGM in Ghent was somewhat higher (2,9 ng m<sup>-3</sup>). With the exception of a few data, the concentration of TPM was very low (< 0,2 ng m<sup>-3</sup>). The relative content of TPM in Zelzate (3,8%) was slightly higher than in the two other locations (1,2%). The field measurements in the vicinity of potential Hg emission sources revealed a great variation in concentration, depending on the direction of the wind. Short peak concentrations of more than 500 ng m<sup>-3</sup> were measured. In all cases these could undoubtedly be linked to industrial activities. Fortunately, they were below the limit of 1 µg m<sup>-3</sup> (year average) as advised by the World Health Organisation.

To evaluate the quality of the air in Flanders an immission network has to be set up, including background stations and stations at potential emission sources. Measurements over long periods, combined with the monitoring of meteorological parameters, may lead to a more profound understanding of different sources of Hg pollutants. By using an automatic analyser, short peak concentrations can be registered, while for a 24 hour measurement only a mean concentration will be obtained. Since this work was completed, many more automatic analysers have become commercially available. Moreover, the application range of one of these devices (Tekran) is no longer limited to the measurement of TGM only. Because of the discrepancies between different methods for the determination of TPM and certainly of RGM, further research is urgently needed.

The use of cold vapour AAS and AFS was extended to other applications, such as total Hg determination in biological and environmental reference materials. The pyrolysis method is

efficient and very fast. Nevertheless, pyrolysis products may interfere with the measurement. To prevent this, a purification unit consisting of silver wool (among other things) was used, which catalytically oxidised the pyrolysis gases at 500-800 °C. This technique is not applicable to samples with a high organic content. In this case, the reduction aeration technique was used. First, the samples were dissolved by microwave-assisted acid digestion, after which the Hg was released by adding SnCl<sub>2</sub>, which reduces Hg<sup>2+</sup> into Hg<sup>0</sup>, which was swept away with argon gas and collected onto a gold absorber. Finally, Hg was released by two trap desorption and led to the spectrometers. Accurate results were obtained by both methods. The reduction aeration technique yielded a precision better than 5% in most cases. The pyrolysis method is less precise, mainly due to sample inhomogeneity (samples of 10 mg were used). On the other hand, the pyrolysis method is less time-consuming, due to the very simple sample preparation, with the far reduced risks of contamination and loss of analyte.

The second aim of this work was the evaluation of electrothermal vaporisation inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICPMS) for the direct determination of total Hg and Hg species in biological and environmental samples. Chromatographic techniques, such as gas chromatography (GC) or high performance liquid chromatography (HPLC), coupled to a suitable detection system, as these are AAS, AFS or ICPMS proved to be very useful for the speciation analysis of different Hg species. As they all need extraction and/or derivatisation of the compounds, species transformation may occur, which gives rise to significant errors. Methods able of direct analysis of solid samples (like ETV-ICPMS) could substantially prevent contamination and/or losses of analyte since no elaborate sample preparation is required. Methods based on electrothermal atomisation/vaporisation have some potential to separate/fractionate species in accordance to their volatility. Nevertheless, quantitative results have seldom been reported.

The optimisation of the fractionation of Hg species in a biological reference material (TORT-2, lobster hepatopancreas) was based on results previously obtained for the total Hg determination in sludge samples by ETV-ICPMS. Hg behaves in a different way compared to most other elements. As a consequence, the classical procedures for the optimisation and the use of the technique are not applicable in the case of Hg. A conventional temperature programme for ETV-ICPMS consists of a drying, a pyrolysis, a vaporisation and a cleaning step. However, the volatility of Hg will probably cause it to evaporate prior to matrix removal. To reduce the risk of analyte losses, a temperature programme without drying or pyrolysis step was used and thus, only including a volatilisation step to evaporate Hg. In the case of the reference material BCR CRM 146 (sewage sludge, mainly of industrial origin), Hg could selectively be evaporated from the matrix by using a temperature of 700 °C. Calibration was done by external

standardisation with another reference material with a similar matrix. Accurate results were obtained and the method was applied to sludge samples originating from rivers in Flanders (Limburg). Only one sample exceeded the maximum allowable concentration for soils, as specified by Vlarem II in Flanders. It originated from Tessenderlo.

For the fractionation of Hg in TORT-2, a two-step temperature programme was used. In a first volatilisation step (150-200 °C), MeHg was evaporated, followed by inorganic Hg in a second step (400-700 °C). The identity of both species could be ascertained by the fact that only MeHg and inorganic Hg have been documented in fish samples, and by analysis of another reference material DORM-2 (dogfish muscle), that nearly solely contains MeHg. The compound was evaporated in the first step at the same time as that of TORT-2. The  $\text{Ar}_2^+$ -signal, which can be used as a tool for matrix effects, showed severe signal suppression coinciding with the appearance of the second peak. This was also concluded from the non-linearity of the mass response curve for inorganic Hg. As a consequence, a calibration method, able to separately quantify both species and also to correct for the matrix effects, had to be developed. Standard addition with standard solutions and external calibration with a solid standard were evaluated as calibration methods. Furthermore, the possibilities for chemical modification and internal standardisation were investigated. There was hardly a signal visible for pure Hg standard solutions. Addition of solvent to the solid sample led to signal suppression, which was previously never noticed. The addition of a chemical modifier, aiming at facilitating separation of analyte and matrix evaporation, caused enormous problems and thus, proved to be unsuccessful. For internal standardisation, no element could be found that meets all requirements. External calibration with a solid standard, such as a wet CRM with similar matrix composition, was not feasible. Finally, calibration with a gaseous isotopically enriched Hg spike was evaluated, with standard addition and isotope dilution as possible calibration methods. A stable Hg-spike was generated using a permeation tube, placed in a U-tube and immersed in a thermostatic water bath, as the emission rate is strongly dependent on the temperature. Polyethylene was found to be an appropriate material for the permeation tube. The emission rate was determined by AAS and AFS, but the results of AAS were influenced by the altered isotopic composition. The stability of the emission rate, followed over days, was good, as long as there was enough Hg present, such that the inside of the tube was saturated with Hg vapour.

The measurement of isotopic ratios with ICPMS required the determination of the dead time of the detection system as well as corrections for mass discrimination. After determination of the isotopic composition of the spike, standard addition was evaluated as a calibration method. Good results were obtained for MeHg. However, the method was not able to accurately correct for the matrix effects on the inorganic Hg signal. The use of the isotope dilution

technique with a gaseous isotopically enriched Hg spike, thus a species-unspecific spike, led to accurate results for TORT-2. By increasing the temperature of the permeation tube, a higher emission rate was obtained and, therefore, the applicability of the method could be extended to samples with a higher Hg content. The detection limits obtained were similar to those of other methods and largely sufficient for this type of material. The application of the method to real wet fish samples with a different matrix (freshwater fish samples), again gave rise to complications. The transport efficiency of the Hg compounds by this material seemed to be insufficient. The use of Pd/ascorbic acid as a modifier resolved this problem for freeze-dried samples. However, ascorbic acid affected the fractionation of the species in the case of wet samples. By using prereduced Pd as a modifier for wet samples, the fractionation of Hg was also successful. However, due to the limitations of the ETV-furnace (power controlled and not temperature controlled), fractionation of Hg in hair samples was not manageable and so gave no accurate results. It may be concluded that this type of ETV-furnace cannot be used for the analysis of Hg species in random matrices.

The introduction of ETV-ICP-IDMS as a calibration method for total Hg determination in either wet or freeze-dried fish samples, hair samples or sediments led to accurate results. This method provides more advantages than the pyrolysis method with AAS and AFS, as it is not any longer limited to samples with a low organic content. The analysis time is also very short, which makes this technique suitable for routine analysis, in the case of total Hg determination. The use of an ETV-furnace with a better and more stable temperature control (temperature feedback) will offer more possibilities, as the sample throughput for fractionation with ETV-ICP-IDMS is high, compared to methods that require an elaborate and time-consuming sample preparation. The use of a second, larger permeation tube, with an even higher emission rate, could extend the applicability of the method for fractionation and determination of total Hg in samples with higher Hg concentrations.

Sure enough, the isotope dilution technique is a powerful calibration method that also offers possibilities to investigate species interconversions (even if this cannot be done with the aforementioned method). Although AAS and AFS are still the most popular detection methods for the determination of Hg, ICP-IDMS will, without any doubt, be used more and gain more and more respect. A large number of studies nowadays investigate the incorporation of Hg in environmental and biological samples, by use of isotopically enriched Hg. Similarly toxicity studies, *e.g.*, concerning amalgam fillings, also include enriched Hg isotopes.



---

## **10. Appendix**

---



---

## 10.1. Lijst met afkortingen

AAS	atoomabsorptiespectrometrie
AES	atoomemissiespectrometrie
AFS	atoomfluorescentiespectrometrie
BCR	Community Bureau of Reference
c.i.	confidentie-interval
CODA	Centrum voor Onderzoek in Diergeneeskunde en Agrochemie
CRM	gecertificeerd referentiemateriaal
CT	cryogene trapping
CV	koude damp
DL	detectielimiet
d.w.	droog gewicht
ECD	elektronenvangstdetectie
ETV	elektrothermische vervluchtiging
FAPES	furnace atomization plasma emission spectrometry
FI	flow injection
GC	gaschromatografie
GF	grafietoven
Hg	kwik
HG	hydridegeneratie
HHPN	hydraulic high pressure nebulizer
HPF	high performance flow
HPLC	hoge druk vloeistofchromatografie
IAEA	International Atomic Energy Agency
ICPMS	inductief gekoppeld plasma massaspectrometrie
ID	isotopendilutie
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MeHg	methyلكwik
MIP	microgolf geïnduceerd plasma
PE	polyethyleen
PN	peumatische verstuiving
QF	kwartsoven
RF	radiofrequent
RGM	reactief gasvormig kwik
RSD	relatieve standaarddeviatie
SS	solid sampling
STPF	gestabiliseerde temperatuur platformoven
TAA	thioacetamide

---

TBP	tributylfosfaat
TGM	totaal gasvormig kwik
TMAH	tetramethylammoniumhydroxide
TPM	totaal deeltjesvormig kwik
USS	ultrasonische slurry sampling
VMM	Vlaamse Milieumaatschappij
WGO (WHO)	Wereldgezondheidsorganisatie (World Health Organisation)
w.w.	nat gewicht

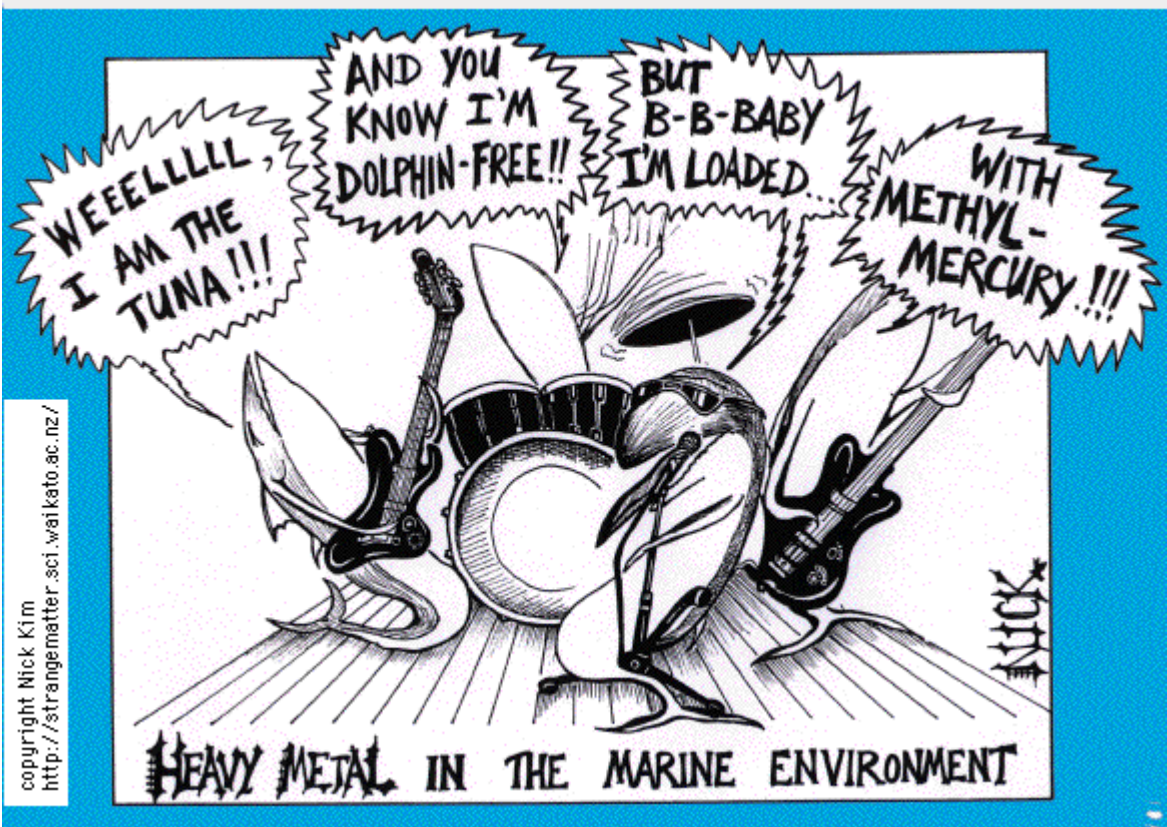
---

## 10.2. Dampdichtheid van kwik als functie van de temperatuur / ng mL<sup>-1</sup>

Temperatuur	+ 0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0,0	2,193	2,214	2,236	2,257	2,279	2,301	2,323	2,346	2,368	2,391
1,0	2,414	2,437	2,461	2,484	2,508	2,532	2,556	2,581	2,605	2,630
2,0	2,655	2,681	2,706	2,732	2,758	2,784	2,811	2,837	2,864	3,176
3,0	2,919	2,946	2,974	3,002	3,031	3,059	3,088	3,117	3,147	3,487
4,0	3,206	3,236	3,267	3,297	3,328	3,359	3,391	3,422	3,454	3,825
5,0	3,519	3,552	3,585	3,619	3,652	3,686	3,720	3,755	3,790	4,193
6,0	3,860	3,896	3,932	3,968	4,005	4,042	4,079	4,117	4,155	4,594
7,0	4,232	4,271	4,310	4,349	4,389	4,429	4,470	4,511	4,552	5,029
8,0	4,636	4,678	4,721	4,764	4,807	4,851	4,895	4,939	4,984	5,502
9,0	5,075	5,121	5,167	5,214	5,261	5,308	5,356	5,405	5,453	6,016
10,0	5,552	5,602	5,652	5,703	5,754	5,806	5,858	5,910	5,963	6,574
11,0	6,070	6,124	6,179	6,234	6,289	6,345	6,402	6,459	6,516	7,179
12,0	6,632	6,691	6,750	6,810	6,870	6,931	6,992	7,054	7,116	7,834
13,0	7,242	7,306	7,370	7,435	7,500	7,566	7,632	7,699	7,766	8,544
14,0	7,903	7,972	8,041	8,112	8,182	8,254	8,325	8,398	8,471	9,313
15,0	8,619	8,693	8,769	8,845	8,921	8,998	9,076	9,155	9,234	10,15
16,0	9,393	9,474	9,556	9,638	9,721	9,804	9,889	9,973	10,06	11,04
17,0	10,23	10,32	10,41	10,50	10,59	10,68	10,77	10,86	10,95	12,02
18,0	11,14	11,23	11,33	11,42	11,52	11,62	11,72	11,82	11,92	13,07
19,0	12,12	12,22	12,32	12,43	12,53	12,64	12,74	12,85	12,96	14,20
20,0	13,18	13,29	13,40	13,51	13,62	13,74	13,85	13,97	14,08	15,42
21,0	14,32	14,44	14,56	14,68	14,80	14,92	15,05	15,17	15,30	16,74
22,0	15,55	15,68	15,81	15,94	16,07	16,20	16,34	16,47	16,61	18,16
23,0	16,88	17,02	17,16	17,30	17,44	17,58	17,73	17,87	18,02	19,69
24,0	18,31	18,46	18,61	18,76	19,91	19,07	19,22	19,38	19,54	21,34
25,0	19,85	20,01	20,18	20,34	20,50	20,67	20,83	21,00	21,17	23,11
26,0	21,51	21,69	21,86	22,04	22,21	22,39	22,57	22,75	22,93	25,02
27,0	23,30	23,49	23,67	23,86	24,05	24,24	24,44	24,63	24,83	27,07
28,0	25,22	25,42	25,62	25,82	26,03	26,23	26,44	26,65	26,86	29,27
29,0	27,29	27,50	27,72	27,93	28,15	28,37	28,60	28,82	29,05	







copyright Nick Kim  
<http://strangematter.sci.wai.kato.ac.nz/>

NICK