

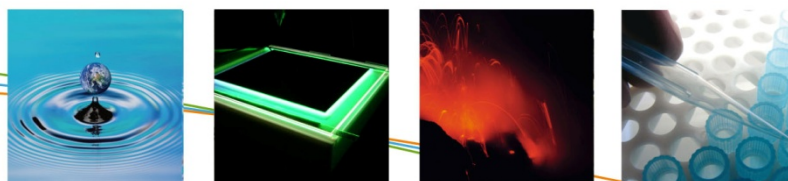
Eindrapport

# Monsterconservering en –bewaring van anorganische parameters

C. Vanhoof, K. Duysens en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van OVAM  
2012/MANT/R/71

December 2010



Alle rechten, waaronder het auteursrecht, op de informatie vermeld in dit document berusten bij de Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek NV ("VITO"), Boeretang 200, BE-2400 Mol, RPR Turnhout BTW BE 0244.195.916. De informatie zoals verstrekt in dit document is vertrouwelijke informatie van VITO. Zonder de voorafgaande schriftelijke toestemming van VITO mag dit document niet worden gereproduceerd of verspreid worden noch geheel of gedeeltelijk gebruikt worden voor het instellen van claims, voor het voeren van gerechtelijke procedures, voor reclame of antireclame en ten behoeve van werving in meer algemene zin aangewend worden

## SAMENVATTING

De compendiummethode CMA/1/B *Monsterconservering en –bewaring* werd volledig herzien en geactualiseerd voor de matrices bodem, grondwater, waterbodem, compost, shredder en hout. Hiervoor werd gebaseerd op de volgende Internationale en Europese normmethoden:

- ISO 18512:2007 Soil quality - Guidance on long and short term storage of soil samples.
- EN ISO 5667-15:2009 Water quality - Sampling - Part 15: Guidance on the preservation and handling of sludge and sediment samples.
- ISO 5667-3:2003 Water quality – Sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples.
- EN 13040:2007 Soil improvers and growing media. Sample preparation for chemical and physical tests, determination of dry matter content, moisture content and laboratory compacted bulk density.
- prEN 16087:2010 Determination of Aerobic biological activity – Oxygen uptake rate (OUR)
- prEN 16088:2010 Soil improvers and growing media - Determination of Aerobic biological activity- Self heating test for compost
- CEN/TR 15310-4:2006 Characterization of waste - Sampling of waste material - Part 4: Information on sample packaging, storage, preservation, transport and delivery.

Voor de conservering van grondwatermonsters voor de bepaling van Hg wordt standaard gerefereerd naar ISO 5667-3. Deze Internationale normmethode schrijft voor dat het monster te velde dient aangezuurd te worden tot pH 1 à 2 met HNO<sub>3</sub> met additie van K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0,05% eindconcentratie op massa basis).

Uit de resultaten van de uitgevoerde experimenten kan men afleiden dat bij gebruik van BrCl als oxidans het volstaat om te velde het monster aan te zuren met 2% HNO<sub>3</sub> of 2% HCl. Het BrCl oxidans moet binnen de 24 uur na staalname in het laboratorium worden toegevoegd. Het monster is houdbaar voor een periode van minstens 1 maand (koel bewaren bij 4°C in het donker). Deze conserveringsmethode geniet de voorkeur in vergelijking met de dichromaatmethode.

Conservering van het monster te velde met HNO<sub>3</sub> en dichromaat als oxidans resulteert in een minimale houdbaarheidstermijn van 1 maand (koel bewaren bij 4°C in het donker), onafhankelijk van het type Hg verbinding dat aanwezig is in het monster. Deze methode is conform ISO 5667-3.

Indien het monster te velde enkel aangezuurd wordt met 2% HNO<sub>3</sub>, zal bij aanwezigheid van methylkwik en het gebruik van dichromaat als oxidans achteruitgang optreden ivf de tijd (na 1 maand ~20 % op het methylkwik gehalte). Analyses binnen korte termijn resulteren in een goede terugvinding.

Indien een houdbaarheidstermijn van 1 maand (koel bewaren bij 4°C in het donker) nodig is, wordt bij gebruik van dichromaat als oxidans het monster bij voorkeur te velde geconserveerd met 2% HNO<sub>3</sub> en K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0,005% of 0,05% eindconc.).

De conservering van BrCl voor de bepaling van Hg in grondwater zal worden opgenomen in de methode CMA/1/B *Monsterconservering en –bewaring*.

Relevant om mee te geven is dat voor de bepaling van kwik in grondwater (en eluaten) het al dan niet toepassen van een ontsluiting afhankelijk is van de conserverings- en bepalingstechniek.

Bij de bepaling van kwik met CV-AAS en CV-AFS (CMA/2/I/B.3) en BrCl als conservering reagens dient voor grondwater (en eluaten) geen ontsluiting te worden uitgevoerd.

Bij de bepaling van kwik met CV-AAS en CV-AFS (CMA/2/1/B.3) en kaliumdichromaat als conservering reagens dient zowel grondwater als de eluaten ontsloten te worden zoals beschreven in CMA/2/1/A.6.1 of CMA/2/1/A.6.3.

Bij de bepaling van Hg met ICP-MS dient onafhankelijk van de conservering voor grondwater en eluaten geen ontsluiting te worden uitgevoerd.

Deze procedure is beschreven in CMA/2/1/B *Methoden voor de bepaling van elementen*, versie november 2010 .

---

**INHOUD**

<b>Samenvatting</b>	<b>I</b>
<b>Inhoud</b>	<b>III</b>
<b>Lijst van tabellen</b>	<b>IV</b>
<b>Lijst van figuren</b>	<b>V</b>
<b>HOOFDSTUK 1. Inleiding</b>	<b>1</b>
<b>HOOFDSTUK 2. Algemene methodiek</b>	<b>3</b>
<b>HOOFDSTUK 3. Conservering van grondwater voor de bepaling van Hg</b>	<b>5</b>
3.1. <i>Situering</i>	5
3.2. <i>Europese en Internationale normmethoden</i>	5
3.3. <i>Literatuur</i>	9
3.4. <i>Experimenten</i>	11
3.4.1. Stockoplossingen	12
3.4.2. Proefopzet	12
3.4.3. Resultaten	15
3.4.4. Besluit	18
<b>HOOFDSTUK 4. Besluit</b>	<b>20</b>
<b>Literatuurlijst</b>	<b>22</b>

## LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 Beschrijving conserveringsmethoden in de beschikbare normmethoden _____	5
Tabel 2 Typische concentratiebereiken en de voorkomende fracties van de Hg species _____	10

---

**LIJST VAN FIGUREN**

Figuur 1 Biogeochemische cyclus van Hg in het milieu	9
Figuur 2 Schema conservering HNO <sub>3</sub> (te velde) en K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (in labo)	13
Figuur 3 Schema conservering HNO <sub>3</sub> (te velde) en BrCl (in labo)	14
Figuur 4 Schema conservering HCl (te velde) en BrCl (in labo)	15
Figuur 5 Invloed van conserveringsprocedure op Hg gehalte (n=2)	16
Figuur 6 Invloed van de bewaring ifv conserveringsmethode op Hg gehalte (n=2)	17
Figuur 7 Invloed van de bewaring ifv dichromaat conserveringsmethode op Hg gehalte (n=2)	18





## HOOFDSTUK 1. INLEIDING

---

Om kwaliteitsvolle analyseresultaten te bekomen is het noodzakelijk dat het volledige analysetraject op een correcte wijze wordt uitgevoerd. In het CMA zijn voor de verschillende parameters de analytische methoden beschreven en zijn kwaliteitscriteria vastgelegd. Momenteel zijn inspanningen lopende om zowel de monsterneming als de monstervoorbehandeling te optimaliseren en te stroomlijnen. Een volgende stap in de keten is de implementatie van de geschikte monsterconservering en -transport voor zowel bodem als de diverse afvalstoffen.

De huidige CMA methode CMA/1/B bevat momenteel enkel richtlijnen met betrekking tot bodem (zowel bodem als grondwater). Bij controles uitgevoerd door OVAM (Dienst Bodem) en gericht op de monsternaming en de conservering werden verschillende afwijkingen vastgesteld tov CMA methode. Daarenboven ontbreken voor de diverse matrices binnen het kader afvalstoffen alle gegevens.

De compendiummethode CMA/1/B *Monsterconservering en –bewaring* werd volledig herzien en geactualiseerd voor de matrices bodem, grondwater, waterbodem, compost, shredder en hout.

Deze taak bevat deels een literatuurstudie, herwerking van CMA, alsook analyses ter onderbouwing van de geselecteerde conserveringsmethoden. Voor de anorganische parameters werden bijkomende experimenten uitgevoerd voor het evalueren van de conservering van grondwaters voor de bepaling van de parameter Hg.



---

## HOOFDSTUK 2. ALGEMENE METHODIEK

---

Bij het uitwerken van de CMA methode voor monsterconservering en –bewaring voor de verschillende relevante matrices werd steeds maximaal mogelijk gerefereerd naar bestaande Europese en Internationale normmethoden.

De conserveringsmethoden en bewaartermijnen voor de parameters in de matrix **bodem** zijn gebaseerd op:

- ISO 18512:2007 Soil quality - Guidance on long and short term storage of soil samples.
- EN ISO 5667-15:2009 Water quality - Sampling - Part 15: Guidance on the preservation and handling of sludge and sediment samples.

Voor de diverse parameters in bodem werd standaard gerefereerd naar ISO 18512 en deze norm is opgenomen in de CMA procedure. Echter voor de parameters droge stof, kleigehalte en cyanide (vrij, totaal) is er geen informatie beschikbaar in ISO 18512. Bijgevolg werd voor deze parameters gerefereerd naar EN ISO 5667-15.

De conserveringsmethoden en bewaartermijnen voor de parameters in de matrix **grondwater** zijn gebaseerd op:

- ISO 5667-3:2003 Water quality – Sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples.

Voor de conservering van Hg in grondwater werd naast de procedure zoals beschreven in ISO 5667-3 bijkomende alternatieven opgenomen. Deze zijn gebaseerd op SIKB-protocol 3001, EPA methoden, beschikbare literatuur en uitgevoerde experimenten. Meer duiding hieromtrent is terug te vinden in HOOFDSTUK 3.

Voor de conservering van cyaniden in grondwater werd bijkomend toegestaan dat glazen recipiënten mogen gebruikt worden.

De conserveringsmethoden en bewaartermijnen voor de parameters in de matrix **waterbodem** zijn gebaseerd op:

- EN ISO 5667-15:2009 Water quality - Sampling - Part 15: Guidance on the preservation and handling of sludge and sediment samples.

Voor de diverse parameters in waterbodem werd standaard gerefereerd naar EN ISO 5667-15 en deze norm is opgenomen in de CMA procedure. Echter voor de parameters organische stof, pH (op gedroogd materiaal) en de kolomtest is er geen informatie beschikbaar in EN ISO 5667-15. Bijgevolg werd voor deze parameters gerefereerd naar ISO 18512 (bodem).

Voor de bewaring van waterbodem ter bepaling van TOC werden conform de CMA procedure CMA/5/B.3 *Monsterneming* plasticen recipiënten toegestaan.

De conserveringsmethoden en bewaartermijnen voor de parameters in de matrix **compost** zijn gebaseerd op:

- EN 13040:2007 Soil improvers and growing media. Sample preparation for chemical and physical tests, determination of dry matter content, moisture content and laboratory compacted bulk density.
- prEN 16087:2010 Determination of Aerobic biological activity – Oxygen uptake rate (OUR)
- prEN 16088:2010 Soil improvers and growing media - Determination of Aerobic biological activity- Self heating test for compost

Voor verschillende parameters in de matrix compost ontbreken gegevens van de toegestane conserveringstermijn. In de Europese normmethode prEN 16088 (Rijpheidsgraad) wordt een termijn van 3 dagen gehanteerd. In de Europese normmethode prEN 16087 (Respirometrische methode - Oxitop) wordt een termijn van 2 weken gehanteerd. Om éénduidigheid te creëren werd voor de verschillende niet-stabiele parameters (pH, vocht, organische stof, totale stikstof, nitraat- en ammoniakale stikstof, geleidbaarheid, kiemkrachtige zaden, fytotoxiciteit, rijpheidsgraad en respirometrische methode) een conserveringstermijn van 3 dagen vooropgesteld.

Voor de stabiele parameters (metalen, verontreinigingen > 2 mm en steentjes > 5 mm) werd een conserveringstermijn van 1 maand vooropgesteld.

De conserveringsmethoden en bewaartermijnen voor de parameters in de matrix **shredder en hout** zijn gebaseerd op:

- CEN/TR 15310-4:2006 Characterization of waste - Sampling of waste material - Part 4: Information on sample packaging, storage, preservation, transport and delivery.

## HOOFDSTUK 3. CONSERVERING VAN GRONDWATER VOOR DE BEPALING VAN HG

### 3.1. SITUERING

Voor de conservering van grondwater voor de bepaling van Hg wordt standaard gerefereerd naar ISO 5667-3. Deze Internationale normmethode schrijft voor dat het monster dient te velde aangezuurd te worden tot pH 1 à 2 met HNO<sub>3</sub> met additie van K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0,05% eindconcentratie op massa basis).

Vanuit de erkende laboratoria werd de vraag gesteld om te bekijken of de monsters eveneens mogen geconserveerd worden met een BrCl oplossing.

Om een antwoord te kunnen geven op deze vraag werd de nodige informatie verzameld uit Europese en Internationale normmethoden, literatuur en eigen experimenten. De bekomen gegevens zijn hieronder beschreven.

### 3.2. EUROPESE EN INTERNATIONALE NORMMETHODEN

Volgende Europese en Internationale normmethoden behandelen de bepaling van Hg en/of de bijhorende conserveringsmethode:

- ISO 5667-3:2003 Water quality – Sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples;
- EN 1483:2007 Water quality: Determination of mercury;
- EN ISO 17852:2008 Water quality - Method using atomic fluorescence spectrometry (ISO 17852:2006);
- EN 12338:1998 Water quality: Determination of mercury – enrichment methods by amalgamation;
- EPA 200.8 Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma- mass spectrometry;
- EPA 1631 Rev. E 2002 Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry.
- EPA 245.1 2001 Mercury in water by cold vapor atomic fluorescence sepectrometry;

In Tabel 1 is een overzicht gegeven van de conserveringsmethoden die beschreven zijn in de verschillende Europese en Internationale normmethoden.

*Tabel 1 Beschrijving conserveringsmethoden in de beschikbare normmethoden*

Norm	Conservering	Recipiënt <sup>(1)</sup>	Opmerkingen
ISO 5667-3	Aanzuren tot pH 1 à 2 met HNO <sub>3</sub> en toevoeging van K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (0,05% eindconc. op massa basis)	BG, zuur gewassen	Bijzondere aandacht is nodig om ervoor te zorgen dat het monster vrij is van contaminatie

Norm	Conservering	Recipiënt <sup>(1)</sup>	Opmerkingen
<b>EN 1483</b>	Stabilisator oplossing: 5 g $K_2Cr_2O_7$ in 500 ml $HNO_3$ , verdun tot 1000 ml Monster: voeg 10 ml stabilisator oplossing toe en leng aan met het monster tot 1000 ml (0,005% $K_2Cr_2O_7$ eindcond.). Monster heeft een pH van $\pm 1$ en een geel-oranje kleur wijst op een overmaat aan dichromaat.	BG, kwarts, PSF en FEP	
<b>EN ISO 17852</b>	De conservering is gebaseerd op een gecombineerde bewarings- en ontsluitingsstap m.b.v. van een kaliumbromide - kaliumbromaat reagens. Stabiliseer het monster bij voorkeur ter plaatse door toevoegen van 15 ml zoutzuur en 2 ml kaliumbromide - kaliumbromaat reagens per 100 ml monster. Laat het monster ten minste 30 minuten staan. Als de gele verkleuring als gevolg van vrij broom niet blijft aanhouden na 30 min, voeg nog eens 1 ml kaliumbromide - kaliumbromaat reagens toe. Opm. Deze gecombineerde bewarings- en ontsluitingsstap is niet gevalideerd in de interlaboratoriumproef. Maar de ervaring heeft geleerd dat de precisiegegevens minstens zo goed zijn als deze beschreven in bijlage D. Als de monsters worden opgeslagen, analyse binnen zeven dagen na de monsterneming.	PFTE, FEP, BG, kwarts	
<b>EN 12338</b>	Idem EN 1483	Idem EN 1483	
<b>EPA 200.8</b>	Voor de bepaling van het totale gehalte aan elementen in waterige monsters, zijn de monsters niet gefiltreerd, maar aangezuurd met (1 +1) salpeterzuur tot $pH < 2$ (normaal is 3 ml (1 +1) zuur per liter monster voldoende voor de meeste omgevings- en drinkwater monsters). Bewaring kan worden gedaan op het tijdstip van monsterneming; echter om de gevaren van sterke zuren in het veld te vermijden, vervoers-beperkingen en mogelijke verontreiniging, wordt aanbevolen dat de monsters worden teruggezonden naar het laboratorium binnen twee weken na staalname en zuur geconserveerd worden na	-	Algemeen toepasbaar, voor sporenelementen, niet specifiek voor Hg

Norm	Conservering	Receptiënt <sup>(1)</sup>	Opmerkingen
	<p>ontvangst in het laboratorium. Na aanzuren moet het monster worden gemengd, na 16 uur controleren dat pH &lt;2 blijft en dit voorafgaandelijk aan de deelmonstername of "directe analyse". Als om wat voor reden, zoals hoge alkaliteit, de pH waarde van het monster &gt; 2 is, moet meer zuur worden toegevoegd en het monster moet na 16 uur gecontroleerd te worden dat pH &lt;2 is</p> <p><i>Memory effecten:</i> Bij de bepaling van kwik, dat onderhevig is aan memory effecten, kan de toevoeging van 100 µg/l Au effectief 5 µg/l Hg wegspoelen in ongeveer twee minuten. Hogere concentraties vereist een langere spoeltijd.</p> <p><i>Reagentia en standaarden</i></p> <p>Opmerking: Als kwik wordt bepaald door de "directe analyse"-procedure, voeg een hoeveelheid van de Au stock oplossing toe aan de interne standaard-oplossing zodat een eindconcentratie van 100 µg/l in de verdunning van alle blanko's, kalibratie oplossingen monsters wordt bekomen.</p>		
<p><b>EPA 1631</b></p>	<p>Monsters worden bewaard door toevoegen van ofwel 5 ml/l 12N HCl of 5 ml/l BrCl oplossing. Als een monster ook zal worden gebruikt voor de bepaling van methylkwik, moet het worden gecollecteerd en bewaard volgens de procedures in de methode die zal worden gebruikt voor de bepaling van methylkwik (bijv. HCl of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oplossing). Geconserveerde monsters zijn stabiel tot 90 dagen na staalname.</p> <p>Monsters voor de bepaling van het totale of opgeloste Hg gehalte mogen niet geconserveerd en ongekoeld naar het laboratorium worden verzonden, indien zij worden verzameld in fluorpolymeer of glazen flessen en goed afgesloten zijn. Monsters moeten ofwel geconserveerd of geanalyseerd worden binnen 48 uur na staalname. Als een monster wordt geoxideerd in de</p>	<p>Monsters worden verzameld in gereinigde fluorpolymeer flessen met fluorpolymeer of fluorpolymeer omzoomde caps. Glazen flessen kunnen gebruikt worden als Hg de enige analyt is. Het is cruciaal dat de flessen goed zijn afgesloten om de verspreiding van atmosferische Hg te voorkomen. Polyethyleen monsterflessen mag niet worden gebruikt.</p>	

Norm	Conservering	Receptiënt <sup>(1)</sup>	Opmerkingen
	<p>monsterfles, kan de tijd van bewaring worden verlengd tot 28 dagen.</p> <p>Aangezuurde monsters kunnen Hg verliezen door coagulatie met organische materiaal aanwezig in het monster of door condensatie op de wanden van de monsterfles. De beste aanpak is om direct BrCl toe te voegen aan de monsterfles en dit ten minste 24 uur vóór de analyse. Als andere Hg species dienen geanalyseerd te worden, moeten deelmonsters worden genomen voorafgaand aan de toevoeging van BrCl. Als BrCl niet direct kan worden toegevoegd aan de monster fles, moet de fles krachtig worden geschud voorafgaand aan deelmonsternamen.</p> <p>Bromaat / bromideoplossing: Los 27 g KBr op in 2,5l HCl, roer 1 uur en voeg langzaam 38g KBrO<sub>3</sub> toe, roer 1 uur.</p>		
<p><b>EPA 245.1</b></p>	<p>Monsters worden geconserveerd door toevoeging van 5 ml/l 12 N HCl. Aangezuurde monsters zijn stabiel voor een periode van 28 dagen.</p> <p>Monsters kunnen niet geconserveerd naar het laboratorium worden verzonden als ze: (1) zijn geïmponeerd in fluorpolymeer flessen, (2) volledig gevuld zijn (3) goed afgesloten, en (4) bewaard zijn bij 0-4°C vanaf het moment van monsternamen tot bewaring. De monsters moeten aangezuurd worden binnen 48 uur na bemonstering.</p> <p>Aangezuurde monsters kunnen Hg verliezen door coagulatie met organische materiaal aanwezig in het monster of door condensatie op de wanden van de monsterfles. De beste aanpak is om direct BrCl toe te voegen aan de monsterfles en dit ten minste 24 uur vóór de analyse. Als andere Hg species dienen geanalyseerd te worden, moeten deelmonsters worden</p>	<p>Idem EPA1631</p>	

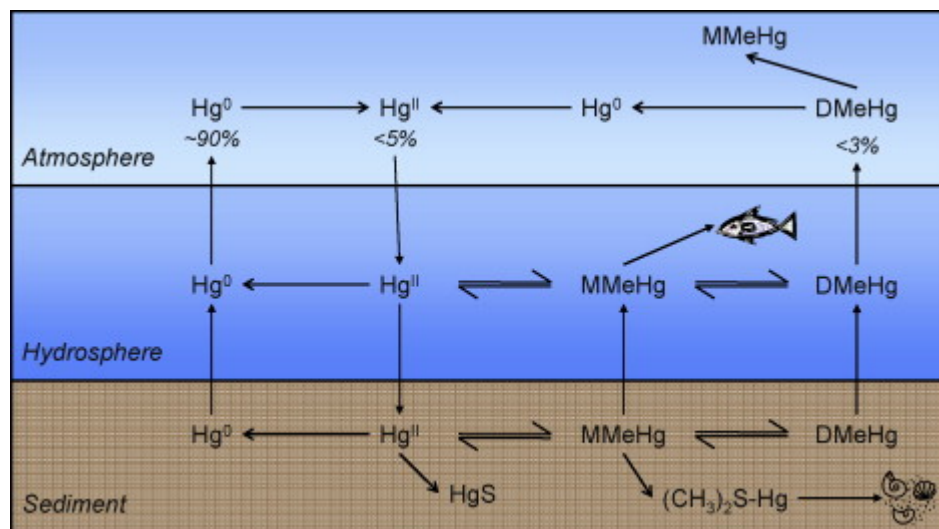


Norm	Conservering	Receptiënt <sup>(1)</sup>	Opmerkingen
	<p>genomen voorafgaand aan de toevoeging van BrCl. Als BrCl niet direct kan worden toegevoegd aan de monster fles, moet de fles krachtig worden geschud voorafgaand aan deelmonstername.</p> <p>Bromaat / bromideoplossing: Los 2,78 g KBrO<sub>3</sub> en 11,90 g KBr op in 500 ml reagens water. Het is aanbevolen dat 0,1 N kaliumbromaat / bromide-oplossing. Bereid wekelijks of zo nodig.</p>		

(1) BG: borosilicaatglas; FEP: perfluoro(ethyleen-propyleen); PFTE: polytetrafluoroethyleen; PSF: polysulfon

### 3.3. LITERATUUR

K. Leopold *et al.*<sup>1</sup> geven een overzicht van methoden voor de bepaling en speciatie van Hg in natuurlijke water. De diverse Hg verbindingen werden beschreven met hun verdeling in de hydrosfeer en typische concentratiebereiken in de open oceaan, kustwateren, alsmede in rivieren, meren, regen-en grondwater (Figuur 1 en Tabel 1) werden aangegeven.



Figuur 1 Biogeochemische cyclus van Hg in het milieu

Tabel 2 Typische concentratiebereiken en de voorkomende fracties van de Hg species

Water	Total [Hg] (ng Hg L <sup>-1</sup> )	Fraction of Hg species (% of total [Hg])			
		Hg <sup>0</sup>	Inorganic Hg <sup>II</sup>	MMeHg	DMeHg
Open ocean, Atlantic	0.2–3.24	10–50	30–60	<1–10	<1.7
Open ocean, Pacific	0.03–1.38	10–50	n/a	<1–10	n/a
Mediterranean Sea	0.05–1.8	6–54	9–58	10–30	<0.3
Black Sea	0.36–2.37	3–17	n/a	<1–15	<0.05–0.5
Estuarine and coastal waters	0.1–35	10–30	70–90	n/a	n/a
River	1.0–5.0	10–30	40–60	<40	n.d.
Lake	0.2–80	10–30	40–60	<40	n.d.
Rain	5.0–90	n/a	n/a	3–10	n/a
Ground water	0.1–16	n/a	n/a	n/a	n/a

Gezien de lopende studie gericht is op de conservering van de Hg monsters werden enkel de relevante gegevens hieromtrent uit de publicatie toegelicht. Voor de bepaling van totaal opgeloste Hg worden de watermonsters gestabiliseerd na filtratie door toevoeging van zuur (bv. HCl of HNO<sub>3</sub>) of oxidant (bijv. BrCl). Voor Hg speciatie-analyse worden andere bewarings- en conserveringsmethoden gevolgd. Vluchtige Hg verbindingen, aangeduid als "opgelost gasvormig kwik" (DGHg) inclusief Hg<sup>0</sup> en dimethylkwik (DmeHg), moeten hetzij onmiddellijk worden gescheiden na monsternamen door het water te purgeren en de vluchtige Hg verbindingen te capteren op een geschikte kolom of worden bewaard in volledig gevulde glazen flessen met PTFE beklede caps om verliezen te elimineren als gevolg van diffusie door het materiaal van de recipiënten. Voor de conservering van monomethylkwik (MmeHg) in de watermonsters wordt aanzuren met HCl of diepvriezen van het monster aanbevolen.

*Procedure aanmaak BrCl-oplossing:* Kaliumchloride (KCl, 99 +% pro analyse) en kaliumbromaat (KBrO<sub>3</sub>, 99,9 +% pro analyse) zijn vooraf behandeld bij 220 ° C gedurende 48 uur om kwik contaminatie te minimaliseren voor de bereiding van de stock broom chloride-oplossing. Vervolgens wordt 4,32 g KBr opgelost in 400 ml HCl. In een zuurkast wordt 6,08 g KBrO<sub>3</sub> langzaam toegevoegd onder voortdurend roeren. Dit proces genereert vrije halogenen (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, BrCl), die vrijkomen uit de fles. Daarom wordt de oplossing nog een uur geroerd in een losjes afgesloten fles voordat het deksel wordt vastgezet. Waarschuwing: Door de introductie van vrije halogenen is het sterk aanbevolen om te werken in een zuurkast. De resulterende verzadigde BrCl oplossing wordt gebruikt als een stock oplossing en kan worden opgeslagen voor een maximum van 4 weken.

J. Parker en N. Bloom<sup>2</sup> beschrijven de conservering- en de bewaringstechnieken van Hg in watermonsters voor speciatie en op een laag concentratieniveau. De auteurs voerden verschillende experimenten uit om de effecten van aanzuren en het type fles op de bewaartermijn te onderzoeken en dit voor verschillende kwikverbindingen [Elementair kwik (Hg<sup>0</sup>), ionische kwik (Hg (II)), dimethyl kwik (DMHg), monomethyl kwik (mmHg)], alsmede ook voor totaal kwik. Totaal Hg kan voor minimaal 300 dagen bewaard worden indien geconserveerd bij een zuurtegraad van 0,4–0,5% in teflon of glazen flessen. Wanneer totaal Hg wordt geadsorbeerd aan de wanden van het recipiënt, kan door toevoeging van BrCl, tenminste 24 uur vóór de analyse, alle Hg totaal kwantitatief worden teruggevonden. Bij polyethyleen flessen kan diffusie van Hg<sup>0</sup> optreden door de fleswand naar of van het monster, afhankelijk van de Hg-concentratie van het monster en de omgevingslucht. Monomethyl kwik in zoetwater monsters kan worden opgeslagen, gekoeld en niet aangezuurd, voor enkele dagen tot weken zonder afbraak van de mmHg. Voor langdurige opslag (ten minste 250 dagen) moeten de monsters worden aangezuurd met 0,4% HCl (v/v) en in het donker worden bewaard om fotodegradatie te voorkomen. Voor zeewater monsters geniet de conservering met 0,2% (v/v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de voorkeur om te vermijden dat de optimale chloride-concentratie wordt overschreden indien de destillatie procedure voor de bepaling van mmHg

wordt toegepast. Voor vluchtige soorten ( $\text{Hg}^0$  en DMHg) moeten de monsters worden gecollecteerd in volledig gevulde glazen flessen met Teflon beklede caps omdat deze verbindingen snel verdwijnen uit Teflon en polyethyleen flessen. Omdat zuren de snelle oxidatie van vluchtige verbindingen bevorderen, moeten deze monsters bij speciatie analyses koel en niet aangezuurd worden bewaard. Indien zij niet onmiddellijk kunnen gecapteerd worden op een kolom, dienen ze binnen 1-2 dagen worden verwerkt.  $\text{Hg(II)}$  en de opgeloste versus deeltjes verhouding zijn meer stabiel en kunnen worden opgeslagen voor een periode van dagen tot weken zonder behoud.

Hall *et al.*<sup>3</sup> beschrijft monsternamen-, filtratie (0,45  $\mu\text{m}$ )- en conserveringsprotocollen voor de bepaling van totaal opgelost Hg in oppervlaktewater monsters. Vier soorten van 125 ml flesjes werden bestudeerd (FEP: gefluoreerde etheen propaan copolymeer, HDPE: hoge dichtheid polyethyleen, PET: polyethyleentereftalaat copolyester, en PP: polypropyleen). De transmissie-eigenschappen van de vier materialen werden ook onderzocht om mogelijke verontreiniging van atmosferische  $\text{Hg}^0$  te evalueren. Resultaten van deze evaluatiestudie ( $n = 195$ ), allen onder de detectielimiet van 0,5 ng/l, geven aan dat HDPE en PP flessen de beste zijn, waarbij de laatste de voorkeur geniet als het monster wordt opgeslagen in een vervuilde omgeving.

Vier controlemonsters, Ottawa, Rideau en Gatineau rivierwater, en een ultra puur water, werden gebruikt om 3 verschillende conserveringsmethoden te bestuderen, nl. in de media: 0,5% BrCl, 2% HCl en 0,04%  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in 1%  $\text{HNO}_3$ . Kwik was stabiel gedurende 28 dagen in een medium van 0,5% BrCl in alle vier de monsters, maar de andere twee media toonde een verlies van maximaal ca. 20% Hg gedurende deze termijn, het verlies is monster- en tijdsafhankelijk. Dit kan mogelijk toegeschreven worden aan het aanwezige type Hg verbinding, echter er werd geen verder onderzoek hieromtrent uitgevoerd. Kwik was stabiel over de 28 dagen in het gedopeerde ultra puur water voor alle drie de conservering media.

Uit een persoonlijke communicatie met G. Wetherbee en D. Krabbenhoft, U.S. Geological Survey, USA, betrokken bij in de USA, kan volgende info meegegeven worden. In het kader van hun Kwik Depositie Netwerk worden de Hg depositie monsters gecollecteerd in 2 liter borosilicaat glazen flessen welke vooraf gereinigd zijn. In de flessen wordt voorafgaandelijk aan de monsternamen 20 ml 1% (vol/vol) HCl toegevoegd. Monsters worden op weekbasis gecollecteerd en naar het laboratorium gebracht. Bij aankomst in het laboratorium wordt BrCl toegevoegd om Hg te oxideren en adsorptie aan de wanden van de flessen te beperken.

Dichromaat wordt niet gebruikt als conserveringsmiddel omdat dichromaat Hg verontreinigingen kan bevatten (Opmerking: zeer lage Hg concentraties dienen gemeten te worden in kader van het Kwik Depositie Netwerk). Testen hebben aangetoond dat Hg stabiel bleef in 1% HCl (v/v) voor minstens 9 maanden.

### 3.4. EXPERIMENTEN

Binnen het Vito laboratorium werden een aantal testen uitgevoerd om de conservering van watermonsters voor de bepaling van Hg te evalueren. Zoals aangegeven in de literatuur dient voor de bepaling van vluchtige Hg verbindingen ( $\text{Hg}^0$  en dimethylkwik) bijzondere maatregelen te worden genomen om deze op een representatieve wijze te bemonsteren. Om deze reden werd bij het uitvoeren van het experimenteel opzet voor het testen van de conservering enkel ionisch  $\text{Hg}^{2+}$  (Hg) en monomethyl Hg (MeHg) in rekening genomen. Volgende parameters werden geëvalueerd:

- Invloed conservering bij ionisch  $\text{Hg}^{2+}$  (Hg) en monomethyl Hg (MeHg) standaardoplossingen
- Conservering te velde in 2%  $\text{HNO}_3$  of in 2% HCl
- Toevoegen van dichromaat of BrCl oplossing in het laboratorium en dit in functie van tijd (24 uur, 48 uur, 1 week)
- Houdbaarheid na conservering ifv tijd (24 uur versus 1 maand)

De testen werden steeds uitgevoerd op 2 verschillende standaardoplossingen:

- 1 µg/l Hg<sup>2+</sup> standaardoplossing (*verder aangeduid als Hg*)
- Combinatie van 0,5 µg/l Hg<sup>2+</sup> oplossing en 0,5 µg/l monomethyl Hg (MeHg) oplossing (*verder aangeduid als CoHg*)

### 3.4.1. STOCKOPLOSSINGEN

Stockoplossing MeHg (100 mg/l): In maatkolf van 100ml met ± 30 ml ultrapuur water 123.9 mg MeHgCl brengen, 1 ml HCl ultrapuur en ultrapuur water toevoegen tot ± 70 ml. Ultrasoneren tot opgelost ± 20 min en aanlengen tot de maatstreep met ultrapuur water.

Stockoplossing I Hg (10 mg/l): Vanuit standaardstockoplossing Hg (1000 mg/l), 1 ml in 100 ml maatkolf en aanlengen met ultrapuur water (eindconc. 0.1% HNO<sub>3</sub>).

Stockoplossing II Hg (100 µg/l Hg): Breng vanuit stockoplossing I Hg, 1ml in 100 ml maatkolf en aanlengen tot maatstreep. Bereid twee oplossingen, één in 2% HNO<sub>3</sub> en één in 2% HCl.

Stockoplossing I CoHg (5 mg/l Hg en 5 mg/l MeHg): Vanuit standaardstockoplossing Hg (1000 mg/l) en stockoplossing MeHg 1000 mg/l, 0.5 ml in maatkolf van 100ml waarin ± 50 ml ultrapuur water. Aanlengen met ultrapuur water tot de maatstreep.

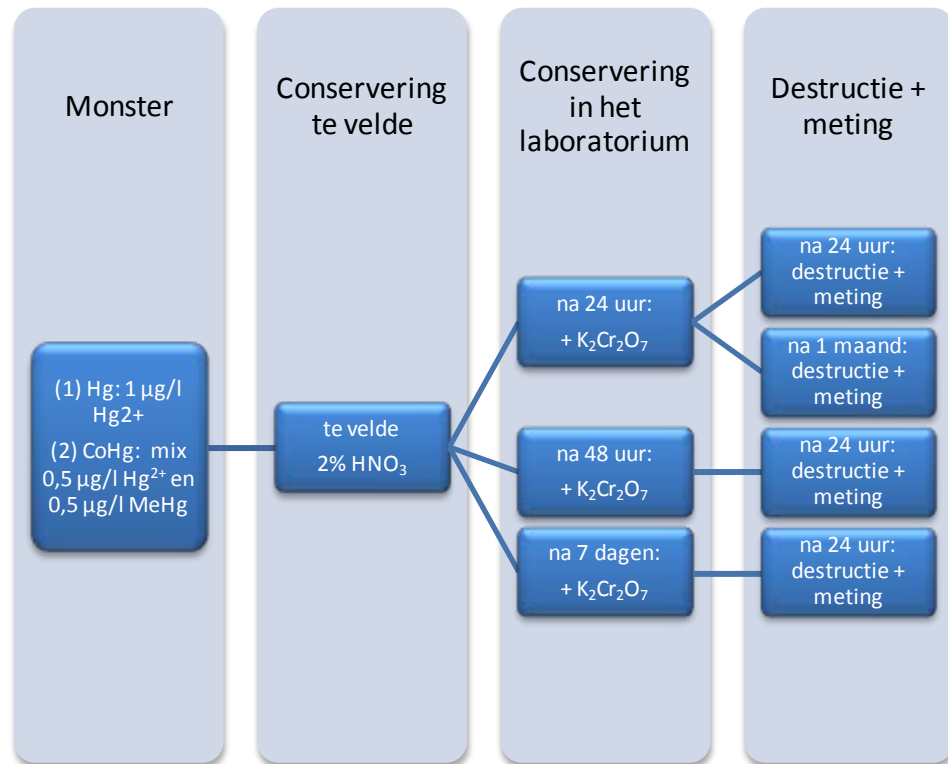
Stockoplossing II CoHg (50 µg/l en 50 µg/l MeHg): Breng vanuit stockoplossing I CoHg, 1 ml in 100 ml maatkolf en aanlengen tot maatstreep. Bereid twee oplossingen, één in 2% HNO<sub>3</sub> en één in 2% HCl.

Vanuit deze stockoplossingen werden de verschillende standaardoplossingen van 1 µg/l Hg aangemaakt voor het uitvoeren van de conserveringstesten. De standaardoplossingen werden aangemaakt in 2% HNO<sub>3</sub> of 2% HCl, afhankelijk van de uit te voeren test. De dag van aanmaak wordt beschouwd als de dag van bemonstering (i.e. 0 uur).

### 3.4.2. PROEFOPZET

In Figuur 2, Figuur 3 en Figuur 4 zijn schematisch de uitgevoerde testen weergegeven. Alle toegepaste conserveringsmethoden werden in duplo uitgevoerd. Voor elke conserveringsmethode werd een standaardoplossingen van 1 µg/l Hg of CoHg aangemaakt in een 100 ml recipiënt.

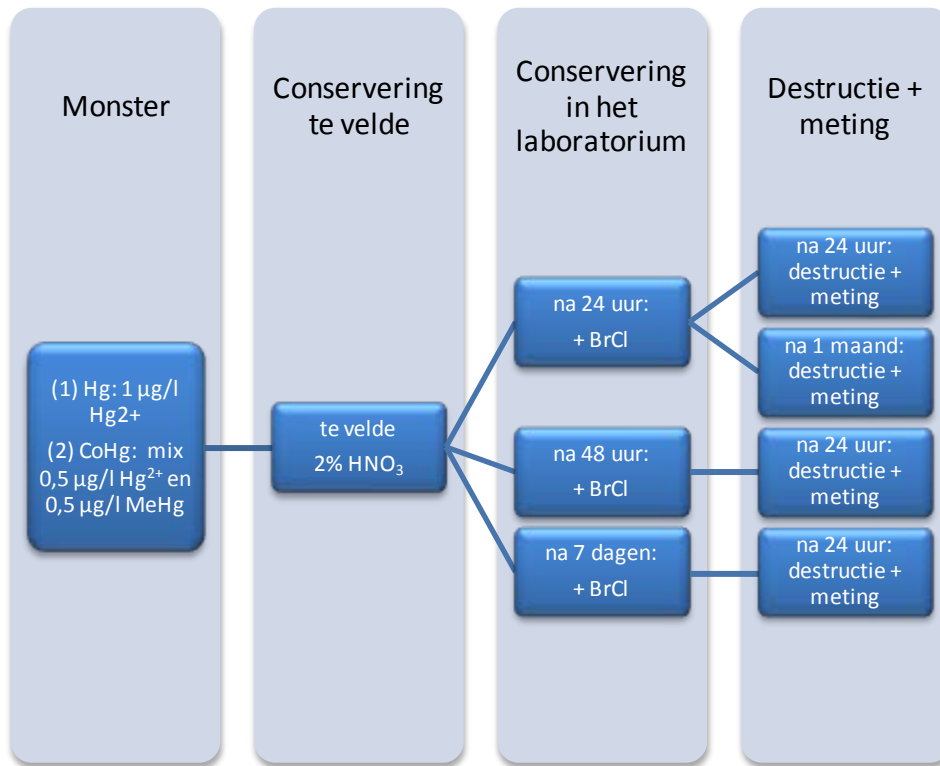
In Figuur 2 is het schema weergegeven waar te velde het monster werd geconserveerd met 2% HNO<sub>3</sub> (=standaardoplossing van 1 µg/l in 2% HNO<sub>3</sub>) en vervolgens in het laboratorium werd geoxideerd met K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0,005% cfr EN 1483) en dit na resp. 24 uur, 48 uur en 7 dagen. Hiervoor zijn steeds verschillende recipiënten van 100 ml voorzien. Vervolgens werd het monster na 24 uur en na 1 maand (zelfde recipiënt als van 24 uur) gedestruerd met HNO<sub>3</sub>/HCl en geanalyseerd met atoomfluorescentie spectrometrie (AFS).



Figuur 2 Schema conservering HNO<sub>3</sub> (te velde) en K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (in labo)

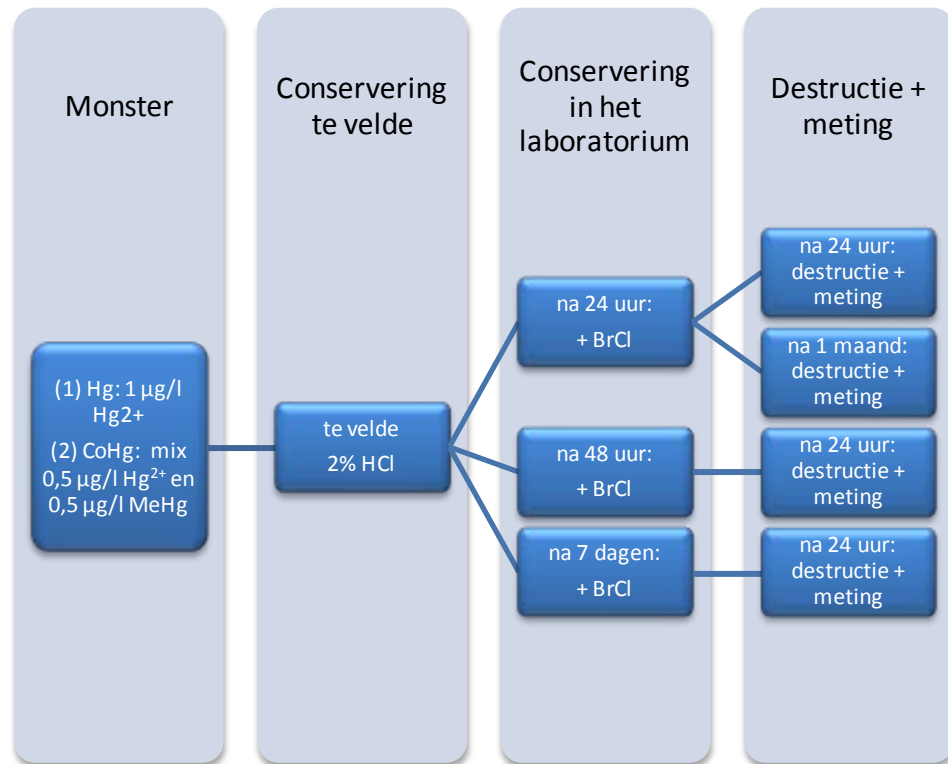
In Figuur 3 is het schema weergegeven waar te velde het monster werd geconserveerd met 2% HNO<sub>3</sub> (= standaardoplossing van 1 µg/l in 2% HNO<sub>3</sub>) en vervolgens in het laboratorium werd geoxideerd met BrCl-oplossing en dit na resp. 24 uur, 48 uur en 7 dagen. Hiervoor zijn steeds verschillende recipiënten van 100 ml voorzien. Vervolgens werd het monster na 24 uur en na 1 maand (zelfde recipiënt als van 24 uur) gedestruerd met HNO<sub>3</sub>/HCl en geanalyseerd met atoomfluorescentie spectrometrie (AFS).

Aanmaak BrCl-oplossing (cfr EPA 1631: BrCl): los 2.7 g KBr op in 250 ml geconcentreerd zoutzuur. Roer gedurende een uur en voeg al roerend 3.8 g KBrO<sub>3</sub> toe. De oplossing nog 1 uur extra roeren. Aan standaardoplossing werd 2.5% BrCl toegevoegd i.e. aan 100 ml werd 2.5 ml BrCl toegevoegd resulterend in een eindvolume van 102.5 ml. In de eindberekening wordt deze factor in rekening gebracht.



*Figuur 3 Schema conservering HNO<sub>3</sub> (te velde) en BrCl (in labo)*

In Figuur 4 is het schema weergegeven waar te velde het monster werd geconserveerd met 2% HCl (= standaardoplossing van 1 µg/l in 2% HCl) en vervolgens in het laboratorium werd geoxideerd met BrCl-oplossing en dit na resp. 24 uur, 48 uur en 7 dagen. Hiervoor zijn steeds verschillende recipiënten van 100 ml voorzien. Vervolgens werd het monster na 24 uur en na 1 maand (zelfde recipiënt als van 24 uur) gedestruëerd met HNO<sub>3</sub>/HCl en geanalyseerd met atoomfluorescentie spectrometrie (AFS).



Figuur 4 Schema conservering HCl (te velde) en BrCl (in labo)

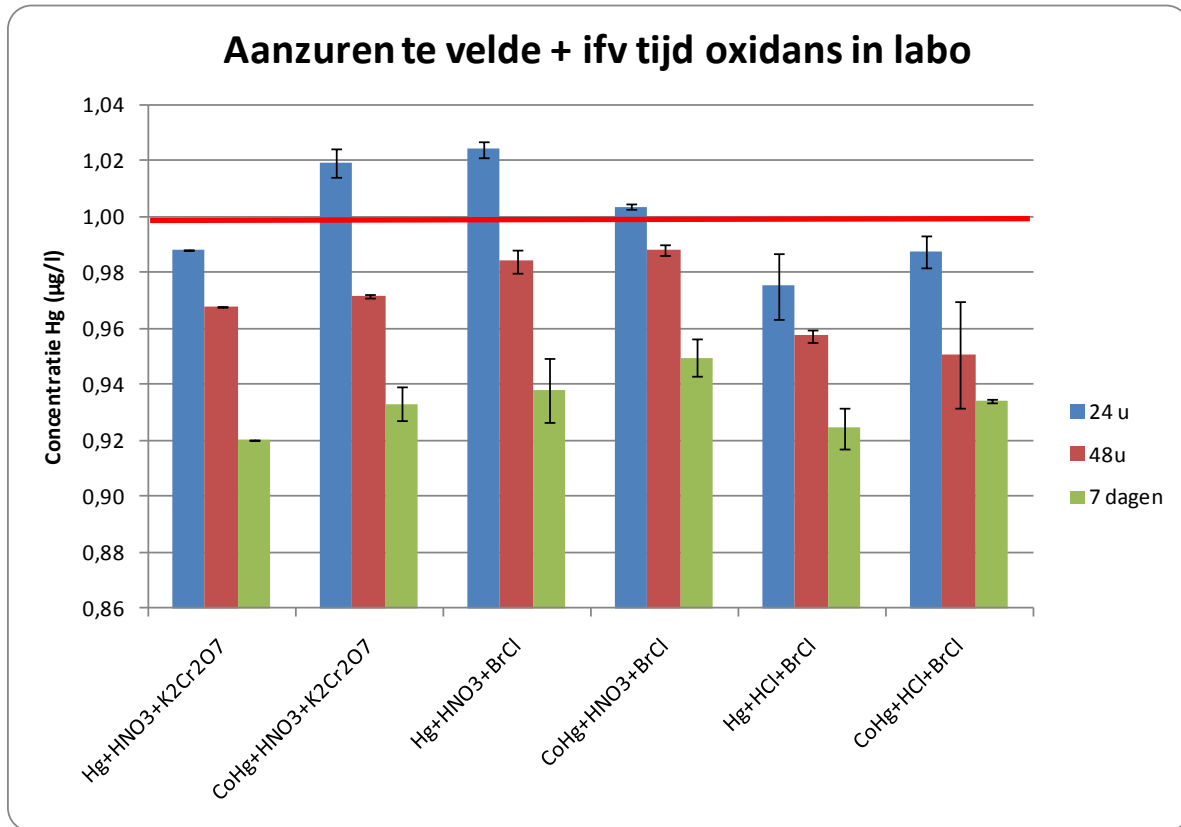
### 3.4.3. RESULTATEN

In Figuur 5 zijn de resultaten (steeds duplo resultaten) weergegeven van de Hg gehalten gemeten in de verschillende standaardoplossingen i.e.  $1 \mu\text{g/l Hg}^{2+}$  of een mix van  $0,5 \mu\text{g/l Hg}^{2+}$  en  $0,5 \mu\text{g/l MeHg}$ , en dit volgens verschillende conserveringsmethoden:

1.  $\text{HNO}_3$  te velde +  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in labo
2.  $\text{HNO}_3$  te velde + BrCl in labo
3. HCl te velde + BrCl in labo

Wanneer het oxidans binnen 24 uur werd toegevoegd, wordt voor de verschillende conserveringsmethoden de theoretische waarde goed teruggevonden. Voor de verschillende standaardoplossingen wordt een gemiddelde Hg-waarde van  $1,001 \mu\text{g/l} \pm 2\%$  bekomen. Na 48 uur is er een beperkte daling van de Hg meetwaarde. Een gemiddelde Hg concentratie van  $0,97 \mu\text{g/l} \pm 1,8\%$  wordt teruggevonden. Toevoegen van het oxidans na 7 dagen resulteert in een verder daling van de gemeten Hg waarde i.e. gemiddelde van  $0,93 \mu\text{g/l} \pm 1,3\%$ .

Het verschil dat wordt vastgesteld van het Hg gehalte bij de monsters na 24 uur en na 48 uur toevoegen van oxidans is gelegen binnen de meetfout. Niettegenstaande is er een dalende trend waarneembaar die wel significant is wanneer het oxidans na 7 dagen wordt toegevoegd. Er wordt aanbevolen om oxidans zo snel mogelijk toe te voegen om het verlies door vervluchtiging aan mogelijks aanwezig  $\text{Hg}^0$  tot een minimum te beperken en mogelijke reductie van  $\text{Hg}^{2+}$  tot  $\text{Hg}^0$  te inhiberen. Het type Hg verbinding (ionisch of MeHg), het type zuur ( $\text{HNO}_3$  of HCl) en het type oxidans ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) speelt geen rol bij deze vaststellingen.



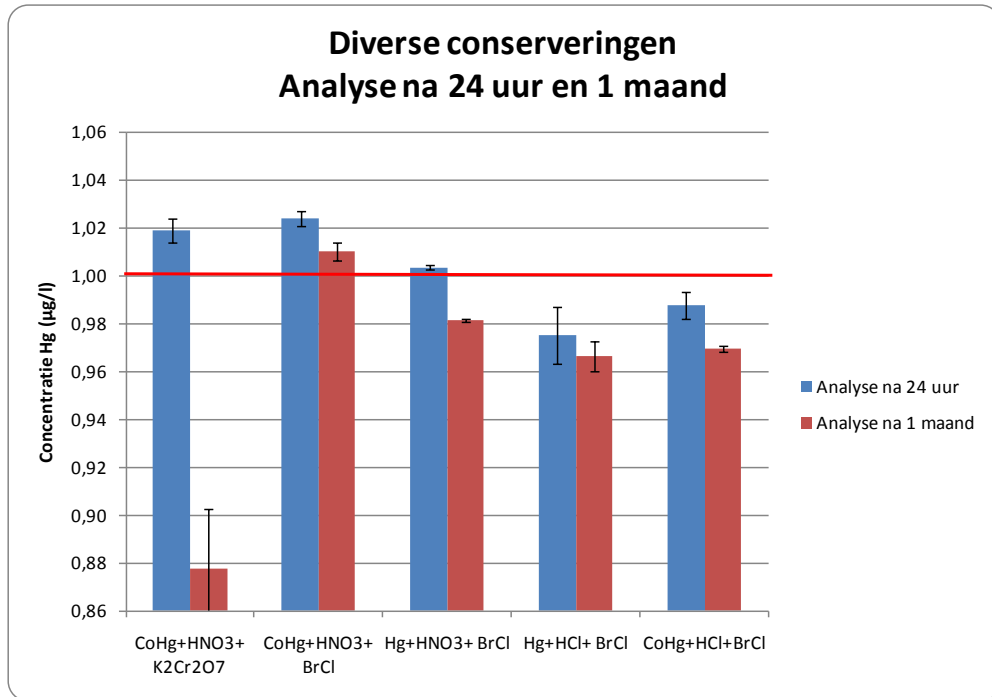
Figuur 5 Invloed van conserveringsprocedure op Hg gehalte (n=2)

De resultaten tonen aan dat het toevoegen van het oxidans binnen 24 uur de voorkeur geniet. Als conserveringstermijn voor Hg in grondwater wordt volgens ISO 5667-3 1 maand voorgeschreven. Bijgevolg werden de standaardoplossingen waarbij het oxidans na 24 uur werd toegevoegd, nogmaals geanalyseerd na 1 maand. Tijdens de bewaring van 1 maand werden de standaardoplossingen koel bewaard bij 4°C in het donker.

In Figuur 6 kan afgeleid worden dat bij de standaardoplossingen waaraan BrCl werd toegevoegd als oxidans er beperkte verschillen vast te stellen tussen de resultaten bekomen na 24 uur en na 1 maand (maximaal 2%). Bij het monster met dichromaatconservering daarentegen is er een significante (doch beperkte) daling waarneembaar. Om deze significante afwijking te bevestigen werden bijkomende testen uitgevoerd met de dichromaatconservering en werd de houdbaarheid nogmaals geëvalueerd.

Opmerking: De analyses van de Hg<sup>2+</sup> standaard met dichromaatconservering kunnen niet gerapporteerd worden omwille van technische fout bij de analyse.





Figuur 6 Invloed van de bewaring ifv conserveringsmethode op Hg gehalte (n=2)

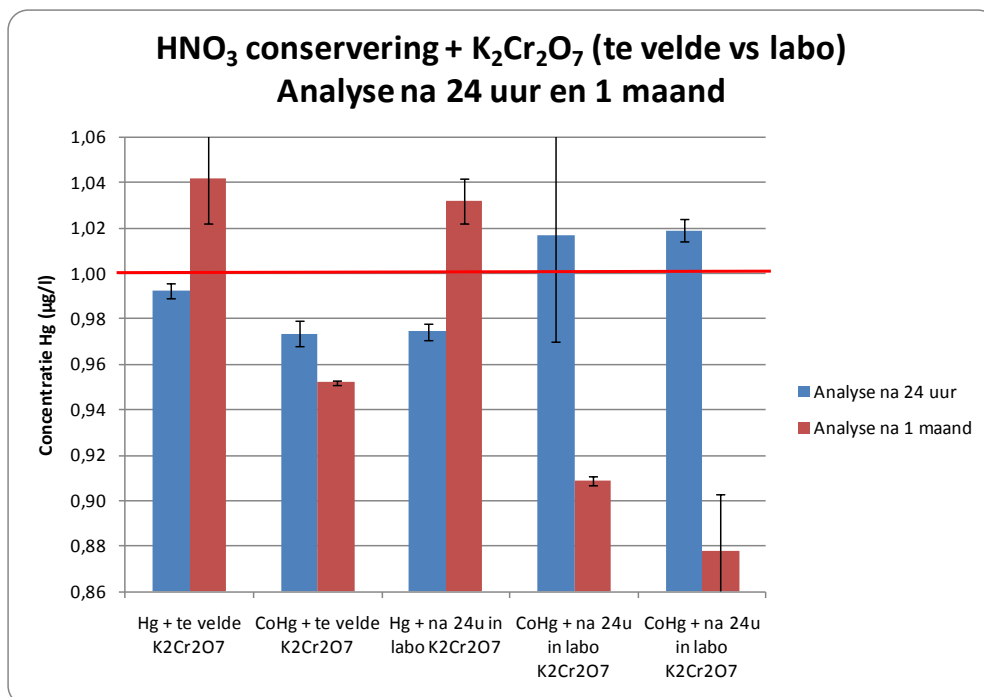
Voor de bijkomende testen werd de dichromaat conserveringsmethode verder onderzocht. De testen werden eveneens uitgevoerd op de verschillende standaardoplossingen i.e. 1 µg/ l Hg<sup>2+</sup> of een mix van 0,5 µg/ l Hg<sup>2+</sup> en 0,5 µg/l MeHg. Als conservering werden de volgende procedures geëvalueerd:

- Conservering te velde met 2% HNO<sub>3</sub> en K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0,005%) i.e. de huidige gangbare methode
- Conservering te velde met 2% HNO<sub>3</sub> en toevoeging van het oxidans K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0,005%) in het laboratorium na 24 uur

Deze monsters werden 1 à 2 dagen na conservering gedestruëerd en geanalyseerd met AFS; na 1 maand bewaring bij 4°C in het donker werden de monsters nogmaals gedestruëerd en geanalyseerd. De bekomen Hg meetwaarden zijn weergegeven in Figuur 7.

Bij de conservering te velde met dichromaat worden voor de beide Hg standaardoplossingen (ionische Hg en combinatie met MeHg) aanvaardbare Hg meetwaarden bekomen (max. 5% afwijking van de theoretische waarde) voor de analyses na 2 dagen en na 1 maand.

Indien het dichromaat oxidans na 24 uur in het laboratorium werd toegevoegd, treden er geen significante afwijkende Hg meetwaarden op bij de analyses binnen de 24 uur en ook niet voor de ionische Hg oplossing na 1 maand. Echter voor de standaardoplossing bestaande uit een mix van ionische en methylHg verbindingen, is er opnieuw een daling vastgesteld van ± 10%. Deze resultaten bevestigen de voorgaande bevindingen (= rechtse meetwaarden van Figuur 7). Gezien dit verlies voor ionisch Hg niet wordt vastgesteld, kan deze daling worden toegewezen aan aanwezigheid van methylHg. Er werd in het verleden reeds gerapporteerd dat BrCl in tegenstelling tot dichromaat in staat is om zonder bijkomende destructie methylHg om te zetten tot ionair Hg<sup>4+</sup>. Bijgevolg is na het toevoegen van BrCl alle Hg aanwezig in ionaire vorm. In het geval van dichromaat kan mogelijks het aanwezige methylkwik na omzetting tot dimethylkwik vervluchtigen tijdens langere bewaartermijnen.



Figuur 7 Invloed van de bewaring ifv dichromaat conserveringsmethode op Hg gehalte (n=2)

#### 3.4.4. BESLUIT

Op basis van de bekomen resultaten kan men afleiden dat bij gebruik van BrCl als oxidans het volstaat om te velde het monster aan te zuren met 2% HNO<sub>3</sub> of 2% HCl. Het BrCl oxidans moet binnen de 24 uur na staalname in het laboratorium worden toegevoegd. Het monster is houdbaar voor een periode van minstens 1 maand (koel bewaren bij 4°C in het donker). Deze conserveringsmethode geniet de voorkeur in vergelijking met de dichromaatmethode, mede omwille van het feit dat BrCl het mogelijks aanwezige methylkwik zal omzetten tot Hg<sup>2+</sup> en verdere omzetting tot dimethylkwik en verlies door vervluchtiging inhijbeert.

Conservering van het monster te velde met HNO<sub>3</sub> en dichromaat als oxidans resulteert in een minimale houdbaarheidstermijn van 1 maand (koel bewaren bij 4°C in het donker), onafhankelijk van het type Hg verbinding dat aanwezig is in het monster. Deze methode is conform ISO 5667-3. Indien het monster te velde enkel aangezuurd wordt met 2% HNO<sub>3</sub>, zal bij aanwezigheid van methylkwik en het gebruik van dichromaat als oxidans achteruitgang optreden ifv de tijd (na 1 maand). Analyses binnen korte termijn resulteren in een goede terugvinding. Indien een houdbaarheidstermijn van 1 maand (koel bewaren bij 4°C in het donker) nodig is, wordt bij gebruik van dichromaat als oxidans het monster bij voorkeur te velde geconserveerd worden met 2% HNO<sub>3</sub> en K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0,005% of 0,05% eindconc.).

Relevant om mee te geven is dat voor de bepaling van kwik in grondwater (en eluaten) het al dan niet toepassen van een ontsluiting afhankelijk is van de conserverings- en bepalingstechniek. Bij de bepaling van kwik met CV-AAS en CV-AFS (CMA/2/I/B.3) en BrCl als conservering reagens dient voor grondwater (en eluaten) geen ontsluiting te worden uitgevoerd. Bij de bepaling van kwik met CV-AAS en CV-AFS (CMA/2/I/B.3) en kaliumdichromaat als conservering reagens dient zowel grondwater als de eluaten ontsloten te worden zoals beschreven in CMA/2/I/A.6.1 of CMA/2/I/A.6.3.

Bij de bepaling van Hg met ICP-MS dient onafhankelijk van de conservering voor grondwater en eluaten geen ontsluiting te worden uitgevoerd.

Deze procedure is beschreven in CMA/2/1/B *Methoden voor de bepaling van elementen*, versie november 2010 .

## HOOFDSTUK 4. BESLUIT

---

De compendiummethode CMA/1/B *Monsterconservering en –bewaring* werd volledig herzien en geactualiseerd voor de matrices bodem, grondwater, waterbodem, compost, shredder en hout. Hiervoor werd gebaseerd op de volgende Internationale en Europese normmethoden:

- ISO 18512:2007 Soil quality - Guidance on long and short term storage of soil samples.
- EN ISO 5667-15:2009 Water quality - Sampling - Part 15: Guidance on the preservation and handling of sludge and sediment samples.
- ISO 5667-3:2003 Water quality – Sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples.
- EN 13040:2007 Soil improvers and growing media. Sample preparation for chemical and physical tests, determination of dry matter content, moisture content and laboratory compacted bulk density.
- prEN 16087:2010 Determination of Aerobic biological activity – Oxygen uptake rate (OUR)
- prEN 16088:2010 Soil improvers and growing media - Determination of Aerobic biological activity- Self heating test for compost
- CEN/TR 15310-4:2006 Characterization of waste - Sampling of waste material - Part 4: Information on sample packaging, storage, preservation, transport and delivery.

Voor de conservering van grondwater voor de bepaling van Hg wordt standaard gerefereerd naar ISO 5667-3. Deze Internationale normmethode schrijft voor dat het monster te velde dient aangezuurd te worden tot pH 1 à 2 met HNO<sub>3</sub> met additie van K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0,05% eindconcentratie op massa basis).

Uit de resultaten van de uitgevoerde experimenten kan met afleiden dat bij gebruik van BrCl als oxidans het volstaat om te velde het monster aan te zuren met 2% HNO<sub>3</sub> of 2% HCl. Het BrCl oxidans moet binnen de 24 uur na staalname in het laboratorium worden toegevoegd. Het monster is houdbaar voor een periode van minstens 1 maand (koel bewaren bij 4°C in het donker). Deze conserveringsmethode geniet de voorkeur in vergelijking met de dichromaatmethode.

Conservering van het monster te velde met HNO<sub>3</sub> en dichromaat als oxidans resulteert in een minimale houdbaarheidstermijn van 1 maand (koel bewaren bij 4°C in het donker), onafhankelijk van het type Hg verbinding dat aanwezig is in het monster. Deze methode is conform ISO 5667-3.

Indien het monster te velde enkel aangezuurd wordt met 2% HNO<sub>3</sub>, zal bij aanwezigheid van methylkwik en het gebruik van dichromaat als oxidans achteruitgang optreden ifv de tijd (na 1 maand). Analyses binnen korte termijn resulteren in een goede terugvinding.

Indien een houdbaarheidstermijn van 1 maand (koel bewaren bij 4°C in het donker) nodig is, wordt bij gebruik van dichromaat als oxidans het monster bij voorkeur te velde geconserveerd worden met 2% HNO<sub>3</sub> en K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0,005% of 0,05% eindconc.).

De conservering van BrCl voor de bepaling van Hg in grondwater zal worden opgenomen in de methode CMA/1/B *Monsterconservering en –bewaring*.

Relevant om mee te geven is dat voor de bepaling van kwik in grondwater (en eluaten) het al dan niet toepassen van een ontsluiting afhankelijk is van de conserverings- en bepalingstechniek.

De toe te passen methodiek is beschreven in CMA/2/1/B *Methoden voor de bepaling van elementen*, versie november 2010 .

LITERATUURLIJST

---

<sup>1</sup> K. Leopold, M. Foulkes and P. Worsfold, *Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters – A review*, *Analytica Chimica Acta*, 2010, 663, 127-138.

<sup>2</sup> J.L. Parker, N.S. Bloom, Preservation and storage techniques for low-level aqueous mercury speciation, *Science of the Total Environment*, 337, 2005, 253-263.

<sup>3</sup> G.E. Hall, J.C. Pelchat, P. Pelchat en J.E. Vaive, *Sample collection, filtration and preservation protocols for the determination of 'total dissolved' mercury in waters*, *Analyst*, 2002, 127, 674-680.

<sup>4</sup> C. Vanhoof, F. Beutels, W. Brusten, B. Noten, V. Corthouts en K. Tirez, Best Beschikbare Technieken voor de bepaling van zware metalen in water in het kader van de erkenningen, Studie uitgevoerd in opdracht van Aminal, 2006/MIM/R/026, Februari 2006  
[https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/referentielabo\\_LNE\\_water\\_rapport\\_BBT\\_zware\\_metalen\\_2005.pdf](https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/referentielabo_LNE_water_rapport_BBT_zware_metalen_2005.pdf)