

Eindrapport

Definiëren van de ontsluitingsmethode en stabilisatie van Sb en Ag in water

C. Vanhoof, K. Duysens en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van de Vlaamse overheid
2014/SCT/R/15

Februari 2014



VITO NV

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

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

SAMENVATTING

Tijdens de laatste erkenningsringtest werden verschillen vastgesteld in de gerapporteerde gehalten aan Sb in afvalwater. Op basis van discussie in de Werkgroep Water partim anorganische analyses (11/10/2012) werd door een aantal erkende laboratoria bevestigd dat een bijkomende stabilisatie noodzakelijk is voor Sb. In de WAC procedures is echter niet expliciet opgenomen welke stabilisatieprocedures voorhanden zijn. Een betere aflijning van welke destructie- of stabilisatiemethoden er moeten gebruikt worden voor de bepaling van het gehalte aan Sb en Ag in drink-, grond-, oppervlakte- en afvalwater is noodzakelijk.

Op basis van de studie wordt volgend voorstel geformuleerd:

- *Bepaling van opgelost Sb in drinkwater:*
 - o Conservering van monster met HNO₃ of HCl cfr WAC/I/A/010 (ISO 5667-3:2012);
 - o Voorafgaandelijk aan de analyse wordt 1% HCl (of geschikte stabilisator) toegevoegd aan het laboratoriummonster;
 - Opm. Gezien het gebruik van HCl bij het uitvoeren van ICP-MS metingen bij voorkeur tot een minimum wordt beperkt, werd tijdens de werkgroepvergadering van 18/02/2014 aan de drinkwaterlaboratoria gevraagd input te leveren betreffende de relevantie van deze parameter (i.e. aantal positieve Sb stalen), alsook data aangaande de robuustheid van de methode (gebruik van HNO₃ versus HCl) ter beschikking te stellen.
 - Opm. Bij gebruik van HCl dient een afzonderlijk monster te worden voorzien, ofwel worden alle elementen bepaald op het monster na toevoegen van HCl.

- *Bepaling van opgelost Ag in oppervlaktewater:*
 - o Monster wordt te velde gefiltreerd over membraanfilter van 0.45 µm;
 - o Na filtratie conservering van monster met HNO₃ cfr WAC/I/A/010 (ISO 5667-3:2012) of HCl;
 - o Indien enkel HNO₃ werd gebruikt, wordt voorafgaandelijk aan de analyse 1% HCl toegevoegd aan het laboratoriummonster;
 - Opm. Er dient een afzonderlijk monster te worden voorzien, ofwel worden alle elementen bepaald op het monster na toevoegen van HCl.

- *Bepaling van opgelost Sb in grond- en oppervlaktewater:*
 - o Monster wordt te velde gefiltreerd over membraanfilter van 0.45 µm;
 - o Na filtratie conservering van monster met HNO₃ of HCl cfr WAC/I/A/010 (ISO 5667-3:2012);
 - o Voorafgaandelijk aan de analyse wordt 1% HCl (of andere stabilisator) toegevoegd aan het laboratoriummonster;
 - Opm. Er dient een afzonderlijk monster te worden voorzien, ofwel worden alle elementen bepaald op het monster na toevoegen van HCl.

- *Bepaling van totaal Ag en Sb in oppervlakte- en afvalwater:*
 - o Conservering van monster met HNO₃ of HCl cfr WAC/I/A/010 (ISO 5667-3:2012);
 - o Voorafgaandelijk aan analyse/digestie wordt bij conservering met HNO₃ bijkomend 1% HCl toegevoegd aan het laboratoriummonster;
 - Opm. Er dient een afzonderlijk monster te worden voorzien, ofwel worden alle elementen bepaald op het monster na toevoegen van HCl.
 - o Destructie met salpeterzuur cfr WAC/III/B/001 (ISO 15587-2:2002) of met aqua regia cfr WAC/III/B/002 (ISO 15587-1:2002).

INHOUD

Samenvatting	I
Inhoud	II
Lijst van tabellen	III
Lijst van figuren	IV
HOOFDSTUK 1. Inleiding	1
HOOFDSTUK 2. Achtergrondinformatie	2
2.1. <i>Situering onderzoek</i>	2
2.2. <i>Bepaling van Ag in afvalwater (resultaten dd. 2000)</i>	4
2.3. <i>Eigenschappen van antimoon</i>	6
HOOFDSTUK 3. Analyseresultaten	8
3.1. <i>Evaluatie van de conserveringsmethode voor drinkwater (HNO₃/HCl)</i>	8
3.2. <i>Invloed van licht bij de bewaring</i>	10
3.3. <i>Invloed van de zoutconcentratie bij de bepaling van Ag in drinkwater</i>	10
3.4. <i>Ontsluiting van afvalwaters voor de bepaling van Ag en Sb</i>	11
3.4.1. <i>Evaluatie HCl conservering vs HNO₃ conservering van afvalwaters bij aqua regia destructie</i>	12
3.4.2. <i>Evaluatie HNO₃ conservering van afvalwaters met diverse ontsluitingsmethoden</i>	13
3.4.3. <i>Invloed van HCl bij de conservering van afvalwaters en aqua regia destructie</i>	15
3.5. <i>Samenvatting resultaten voor het element Ag</i>	16
3.6. <i>Bespreking resultaten</i>	18
HOOFDSTUK 4. Besluit	20
Bijlage A: Memo van EPA – Use of HCl in digests for ICP-MS analysis	22
Literatuurlijst	24

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 Ag resultaten bekomen met ICP-MS na diverse destructieprocedures	5
Tabel 2 Stabilisatie en terugvinding van Sb en Ag van NIST SRM 2710 (soil)	7
Tabel 3 Stabilisatie van Sb en Ag met zuurreagentia	7
Tabel 4 Indicatieve waarden voor pH en chloriden	12
Tabel 5 Ag resultaten ifv conserveringsmethode na aqua regia destructie	16

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1 Oplosbaarheid van AgCl i.f.v. de chlorideconcentratie	4
Figuur 2 Resultaten Ag en Sb van een gedopeerd DW, in 2% HNO ₃	9
Figuur 3 Resultaten Ag en Sb van een gedopeerd DW, in 2% HNO ₃ en 1% HCl	9
Figuur 4 Resultaten Ag en Sb van een gedopeerd DW, in 2% HNO ₃ en 1% HCl (toegevoegd op dag 7)	9
Figuur 5 Invloed van bewaringscondities op Ag en Sb resultaten in gedopeerd drinkwater, geconserveerd in 2% HNO ₃	10
Figuur 6 Invloed van de Cl ⁻ concentratie van Ag en Sb gedopeerde DW, in 2% HNO ₃	11
Figuur 7 Invloed van de Cl ⁻ concentratie van Ag en Sb gedopeerde DW, in 2% HNO ₃ en 1% HCl	11
Figuur 8 Aqua regia destructie van gedopeerde afvalwaters na HCl en HNO ₃ conservering voor het element Ag	12
Figuur 9 Aqua regia destructie van gedopeerde afvalwaters na HCl en HNO ₃ conservering voor het element Sb	13
Figuur 10 Bepaling van Ag in afvalwater na HNO ₃ conservering en met verschillende destructiemethoden	14
Figuur 11 Bepaling van Sb in afvalwater na HNO ₃ conservering en met verschillende destructiemethoden	14
Figuur 12 Invloed van HCl bij bepaling van Ag in gedopeerd (100 µg/l) afvalwater na aqua regia destructie	15
Figuur 13 Invloed van HCl bij bepaling van Sb in gedopeerd (100 µg/l) afvalwater na aqua regia destructie	16
Figuur 14 Overzicht Ag resultaten van monsters 20135038 en 20135043 ifv conservering en digestie	17

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

Tijdens de laatste erkenningsringtest werden verschillen vastgesteld in de gerapporteerde gehalten aan Sb in afvalwater. Op basis van discussie in de Werkgroep Water partim anorganische analyses (11/10/2012) werd door een aantal erkende laboratoria bevestigd dat een bijkomende stabilisatie noodzakelijk is voor Sb. In de WAC procedures is echter niet expliciet opgenomen welke stabilisatieprocedures voorhanden zijn. Het doel van deze taak is tot een betere aflijning te komen welke destructie- of stabilisatiemethoden er kunnen worden gebruikt voor de bepaling van het (totaal) gehalte aan Sb (en Ag) in drink-, grond-, oppervlakte- en afvalwater.

De huidige referentiemethodes voor de ontsluiting van elementen in water zijn gebaseerd op volgende Europese normmethodes :

- (WAC/III/B/002) NBN EN ISO 15587-1:2002 Water - Ontsluiting voor de bepaling van geselecteerde elementen in water - Deel 1: Koningswater ontsluiting
- (WAC/III/B/001) NBN EN ISO 15587-2:2002 Water - Ontsluiting voor de bepaling van geselecteerde elementen in water - Deel 2: Ontsluiting met salpeterzuur

Beide methoden kunnen worden gebruikt in het kader van de erkenningen. In ISO 15587-2 wordt echter gesteld dat voor de elementen Al, Ba, Be, Cr, Fe, Mg en V er een mogelijk lagere terugvinding wordt gevonden dan bij toepassing van de ontsluiting conform ISO 15587-1. Verder wordt in ISO 15587-2 aangegeven dat Ag enkel kan bepaald worden indien het monster onmiddellijk na ontsluiting wordt gestabiliseerd (bv. toevoegen HCl). Ontsluiting met salpeterzuur is niet geschikt voor Sb, Sn en refractaire elementen zoals SiO₂, TiO₂ and Al₂O₃.

Voor Sn en Ti wordt voor het bekomen van een totaal gehalte verwezen naar de ontsluiting beschreven in Annex A.2 van EN ISO 11885:2007. De noodzaak van deze supplementaire methode werd vastgesteld bij een vergelijkende studie op een TiO₂ bevattend afvalwater¹. In het geval van NBN EN ISO 15587-1 werd slechts 7 µg Ti/l gemeten, terwijl na ontsluiting conform EN ISO 11885 een gehalte van 14400 µg Ti/l werd bepaald.

In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de uit te voeren ontsluiting voor de bepaling van totaal gehalten aan elementen. Voor drinkwater dient geen voorafgaandelijke ontsluiting te worden uitgevoerd en is stabilisatie van Sb in het monster des te belangrijker om tot een juist gehalte te komen.

elementen	aanbevolen
As, B, Ca, Cd, Co, Cu, Hg, K, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Se, Sr, Tl en Zn	WAC/III/B/002 en WAC/III/B/001
Al, Ba, Be, Cr, Fe, en V	WAC/III/B/002 en mogelijk lagere rendementen met WAC/III/B/001
Ag en Sb	WAC/III/B/001 of bijkomende stabilisatie na WAC/III/B/001
Sn en Ti (enkel afvalwater)	Annex A.2 van EN ISO 11885:2007

HOOFDSTUK 2. ACHTERGRONDINFORMATIE

2.1. SITUERING ONDERZOEK

De bepaling van Sb in water is relevant voor de verschillende matrixtypes i.e. drinkwater, grondwater, oppervlaktewater en afvalwater. De bepaling van Ag daarentegen is enkel van toepassing voor de matrixtypes oppervlaktewater en afvalwater. Hieronder wordt beschreven in welk wetgevend kader deze parameters zijn opgenomen.

De bepaling van de elementen Sb is opgenomen in het volgende wetgevend kader:

- **Parameter Sb in drinkwater:**
 - o parameterwaarde: 5 µg/l
 - o precisie: 25%
 - o juistheid: 25%
 - o Aantoonbaarheidsgrens: 25% van parameterwaarde = 1.25 µg/l

Besluit kwaliteit en levering van water, bestemd voor menselijke consumptie
Besluit van de Vlaamse regering van 13 december 2002 houdende reglementering inzake de kwaliteit en levering van water, bestemd voor menselijke consumptie
- **Parameter Sb in grondwater:**
 - o Grondwaterkwaliteitsnorm: 10 µg/l

Vlarem II, Bijlage 2.4.1. Milieukwaliteits- en milieukwantiteitsnormen voor grondwater
- **Parameter Sb in oppervlaktewater:**
 - o Milieukwaliteitsnorm en indelingscriterium gevaarlijke stof: 100 µg/l (zowel totaal als opgelost Sb)

Vlarem II, Bijlage 2.3.1. Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater
- **Parameter Sb in afvalwater:**
 - o Rapportteergrens: 20 µg/l
 - o Precisie: 20%
 - o Juistheid: 10%

Vlarem II, Bijlage 4.2.5.2. Controle en beoordeling van de meetresultaten op lozingen van bedrijfsafvalwater

De bepaling van de elementen Ag is opgenomen in het volgende wetgevend kader:

- **Parameter Ag in oppervlaktewater:**
 - o Milieukwaliteitsnorm en indelingscriterium gevaarlijke stof: 0.08 µg/l (opgelost Ag) en 0.4 µg/l (totaal Ag)

Vlarem II, Bijlage 2.3.1. Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater
- **Parameter Ag in afvalwater:**
 - o Rapportteergrens: 10 µg/l
 - o Precisie: 20%
 - o Juistheid: 10%

Vlarem II, Bijlage 4.2.5.2. Controle en beoordeling van de meetresultaten op lozingen van bedrijfsafvalwater

Bij de analyse van **drinkwater en grondwater** is, cfr de WAC procedure, geen voorafgaandelijke zuurontsluiting nodig. De elementanalyses mogen rechtstreeks op het monster uitgevoerd worden.

Voor wat betreft de conservering is in ISO 5667-3:2012 *Water quality- Sampling - Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples*² volgende procedure opgenomen:

- Sb: aanzuren tot pH 1-2 met HCl of HNO₃
HCl dient gebruikt te worden indien de hydride techniek wordt gebruikt voor analyse.
- Ag: aanzuren tot pH 1-2 met HNO₃

In de Europese normmethode van ICP-AES (ISO 11885:2007)³ is beschreven dat de monsters voor de element bepaling dienen aangezuurd te worden met HNO₃ tot een pH < 1. Bijkomend wordt vermeld dat bij de bepaling van elementen die de neiging hebben om te precipiteren (bv. Ag en na hydrolyse Sb) 1 ml HCl per 100 ml monster dient toegevoegd te worden:

In the case of determination of elements forming compounds that tend to precipitate, for example Ag and after hydrolysis Bi, Sb, Sn or Zr, add to an additional sample 1,0 ml of hydrochloric acid per 100 ml of water. Ensure that the pH is less than 1; otherwise, add more hydrochloric acid as required.

Eenzelfde formulering is opgenomen in de ICP-MS normmethode (ISO 17294-2:2003)⁴.

In EPA Methode 200.8: 2007 (ICP-MS)⁵ is eveneens beschreven dat voor de stabilisatie van Ag en Sb de additie van HCl nodig is, niettegenstaande dit kan resulteren in interferenties bij de meting.

Nitric acid is preferred for ICP-MS in order to minimize polyatomic ion interferences. Several polyatomic ion interferences result when hydrochloric acid is used, however, it should be noted that hydrochloric acid is required to maintain stability in solutions containing antimony and silver.

Bovendien wordt in de EPA methode vermeld dat bij de bepaling van Ag de monsters bij voorkeur worden ontsloten met de aqua regia digestiemethode.

Silver is only slightly soluble in the presence of chloride unless there is a sufficient chloride concentration to form the soluble chloride complex. Therefore, low recoveries of silver may occur in samples, fortified sample matrices and even fortified blanks if determined as a dissolved analyte or by "direct analysis" where the sample has not been processed using the total recoverable mixed acid digestion^a. For this reason it is recommended that samples be digested prior to the determination of silver. The total recoverable sample digestion procedure given in this method is suitable for the determination of silver in aqueous samples containing concentrations up to 0.1 mg/L. For the analysis of wastewater samples containing higher concentrations of silver, succeeding smaller volume, well mixed sample aliquots must be prepared until the analysis solution contains <0.1 mg/L silver. The extraction of solid samples containing concentrations of silver >50 mg/kg should be treated in a similar manner.

Dit wordt bovendien onderschreven in een memo die door EPA werd rondgestuurd (zie Bijlage A).

In de diverse normmethoden (ISO 11885, ISO 17294, EPA 200.8) worden de stockoplossingen van Sb steeds aangemaakt met toevoeging van HCl (range: van 0.5% tot 8% HCl). De stockoplossingen Ag worden in ISO 17294 en EPA 200.8 (beiden ICP-MS methoden) aangemaakt in HNO₃ medium, terwijl in ISO 11885 (ICP-AES methode) de Ag stockoplossing wordt gestabiliseerd met 1% HCl, met vermelding dat HCl wordt toegevoegd om Ag te stabiliseren als AgCl₂.

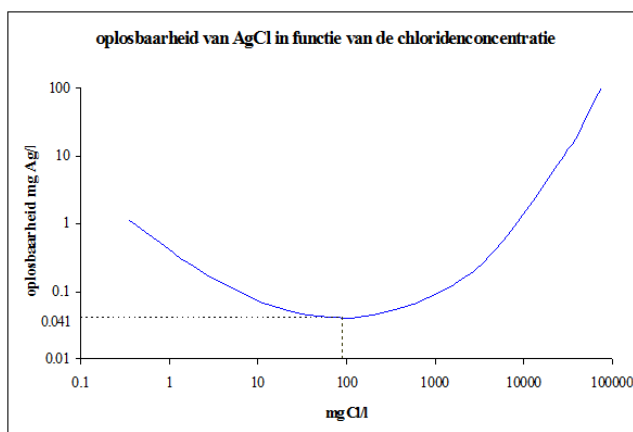
^a i.e. aqua regia digestion

Bij de analyse van **oppervlakte- en afvalwater** daarentegen is het verplicht om voorafgaandelijk aan de totaal elementanalyse een ontsluiting uit te voeren met salpeterzuur (WAC/III/B/001) of aqua regia (WAC/III/B/002). WAC/III/B/002 is gebaseerd op NBN EN ISO 15587-1:2002 *Water - Ontsluiting voor de bepaling van geselecteerde elementen in water - Deel 1: Koningswater ontsluiting*⁶ en WAC/III/B/001 is gebaseerd op NBN EN ISO 15587-2:2002 *Water - Ontsluiting voor de bepaling van geselecteerde elementen in water - Deel 2: Ontsluiting met salpeterzuur*⁷.

Beide methoden kunnen worden gebruikt in het kader van de erkenningen. In ISO 15587-2 (salpeterzuurontsluiting) wordt echter gesteld dat voor de elementen Al, Ba, Be, Cr, Fe, Mg en V er een mogelijk lagere terugvinding wordt gevonden dan bij toepassing van de ontsluiting conform ISO 15587-1. Verder wordt aangegeven dat Ag enkel kan bepaald worden indien het monster onmiddellijk na ontsluiting wordt gestabiliseerd (bv. toevoegen HCl). Ontsluiting met salpeterzuur is niet geschikt voor Sb, Sn en refractaire elementen zoals SiO₂, TiO₂ and Al₂O₃.

2.2. BEPALING VAN AG IN AFVALWATER (RESULTATEN DD. 2000)

Zilverhaliden (AgX, met X = Cl, Br, I) zijn slecht oplosbaar in water (oplosbaarheidsproducten K_s zijn respectievelijk $1,7 \cdot 10^{-10}$; $3,3 \cdot 10^{-13}$; $8,5 \cdot 10^{-17}$). De oplosbaarheid van AgCl daalt bij toenemende chloridenconcentratie door het gemeenschappelijk ioneffect, bij chloridenconcentratie hoger dan 100 mg/l zal de oplosbaarheid echter opnieuw toenemen door complexvorming (complexen van het type AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} , AgCl_4^{3-}). De oplosbaarheid van zilver in functie van de chloridenconcentratie is weergegeven in Figuur 1.



Figuur 1 Oplosbaarheid van AgCl i.f.v. de chlorideconcentratie

Een theoretische minimum oplosbaarheid aan zilver (= 41,3 µg Ag/l) wordt gevonden bij een concentratie van ongeveer 100 mg Cl/l, waarna de oplosbaarheid weer stijgt. Een analoog functieverloop wordt bekomen voor zilverbromide en zilverjodide.

In 2000 werd reeds de invloed van de zuurconcentratie van zowel HNO₃ als HCl op het ontsluitingsrendement op basis van een aantal experimenten nagegaan. In Tabel 1 wordt een overzicht gegeven van de proefopzet en de bekomen Ag concentraties in 2 afvalwaters. Hierbij werd telkenmale een destructie met de microgolfoven toegepast op 10 ml monster (M1 en M2) met toevoeging van wisselende hoeveelheden HCl** (met uitzondering van experiment 5 waarbij enkel HNO₃ werd gebruikt). In de geanalyseerde reële monsters M1 en M2 zijn initieel ca. 100 mg/l chloriden aanwezig, M2 = M1 + spike van 2500 µg/l Ag. De zilverconcentraties werden bepaald met

ICP-MS door de tot 50 ml aangelengde gedestrueerde oplossingen 50 maal te verdunnen (met aanpassing van de zuurconcentraties in de verdunning).

Tabel 1 Ag resultaten bekomen met ICP-MS na diverse destructieprocedures

destructie (nabehandeling)	zuurgehalten (v/v) tijdens destructie		zuurgehalten (v/v) na aanlenging		M1	M2	Recovery spike
	%HCl	%HNO ₃	%HCl	%HNO ₃	(µg Ag/l)	(µg Ag/l)	%
10 ml monster + 1,2 ml HCl + 0,4 ml HNO ₃ (aanlengen tot 50 ml + 4,8 ml HCl + 1,6 ml HNO ₃)	12	4	12	4	4989	7630	105%
10 ml monster + 6 ml HCl + 2 ml HNO ₃ (aanlengen tot 50 ml)	60	20	12	4	5036	7336	92%
10 ml monster + 1 ml HCl + 0,2 ml HNO ₃ (aanlengen tot 50 ml + 4 ml HCl + 0,8 ml HNO ₃)	10	2	10	2	5259	6932	67%
10 ml monster + 0,5 ml HCl + 0,2 ml HNO ₃ (aanlengen tot 50 ml + 2 ml HCl + 0,8 ml HNO ₃)	5	2	5	2	4784	6268	57%
10 ml monster + 1 ml HNO ₃ (aanlengen tot 50 ml + 4 ml HNO ₃)	-	10	-	10	_*	_*	-

* de spreiding op de 5 herhalingsmetingen van beide isotopen Ag¹⁰⁷ en Ag¹⁰⁹ waren abnormaal hoog (RSD >50 %). De RSD op de 5 herhalingsmetingen van de interne standaard In¹¹⁵ was kleiner dan 1 %. Hieruit blijkt dat het zilver niet volledig opgelost is in het met salpeterzuur gedestrueerde staal en zeer kleine deeltjes AgCl neerslag in het plasma geïntroduceerd worden.

** HCl: 30% suprapur (Merck)

Afhankelijk van de chloridenconcentratie (alook bromide en jodide) in een afval- of oppervlaktewater kunnen verschillende concentraties aan zilver in opgeloste vorm aanwezig zijn. Het minimum in de oplosbaarheidscurve wordt bekomen bij een chloridenconcentratie van ongeveer 100 mg Cl⁻/l overeenstemmend met een maximale oplosbaarheid van 40 µg Ag/l. Wanneer enkel salpeterzuur wordt gebruikt voor de destructie van een dergelijk monster, wordt slechts een fractie van het aanwezige zilver gemeten. Een deel blijft geadsorbeerd op de wand van de destructiebom en het in de gedestrueerde oplossing aanwezige zilver is hoofdzakelijk aanwezig onder de vorm van een colloïdaal neerslag. Bij ICP-MS metingen van dergelijke stalen krijgt men, als gevolg van de introductie van deze kleine vaste deeltjes AgCl in het plasma, een enorme spreiding op de resultaten.

Aangezien bij analyse van afvalwater niet steeds de samenstelling ervan a-priori gekend is, is het aangewezen om bij totaal zilverbepalingen de destructie steeds met koningswater (HCl/HNO₃ 3:1) uit te voeren.

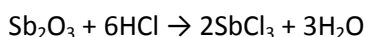
2.3. EIGENSCHAPPEN VAN ANTIMOON

Antimoon kan voorkomen in 4 oxidatietoestanden: Sb(-III), Sb(0), Sb(+III) en Sb(+V)⁸. Sb³⁺ en Sb⁵⁺ kationen komen als dusdanig niet voor in oplossing, enkel de gehydrolyseerde vorm (bv. Sb(OH)₆⁻) wordt teruggevonden. De meest voorkomende species in het pH gebied typisch voor een natuurlijke milieuomgeving zijn Sb(OH)₃, in geval van driewaardig Sb, en Sb(OH)₆⁻ in geval van vijfwaardig Sb. In oxiderende milieucondities is Sb(OH)₆⁻ de meest voorkomende vorm bij pH groter dan 3, terwijl Sb(OH)₃ dominant voorkomt onder relatief reducerende condities.

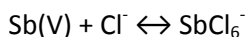
Antimoontrioxide, Sb₂O₃, is amfoteer; het is oplosbaar in basen en waterstofchloride en sommige organische zuren, maar niet in verdund zwavelzuur en salpeterzuur. Salpeterzuur en andere sterke oxiderende stoffen zetten antimoontrioxide om in antimoonpentoxide, Sb₂O₅, dat zuur is. Antimoon vormt complexen met organische en anorganische zuren; één van de meest gekende is tartraat.

Zoals reeds vermeld hydrolyseren zowel Sb(III) als Sb(V) ionen gemakkelijk in waterige oplossingen, waardoor het moeilijk is om Sb ionen stabiel te houden, uitgezonderd in sterk geconcentreerd zuur milieu.

Nitraat wordt over het algemeen beschouwd als een 'zwakke ligand' omdat zijn coordinatiebinding niet sterk genoeg is om hydrolyse te voorkomen. 'Sterke' liganden in combinatie met HNO₃ zijn HCl, HF en wijnsteen zuur (voor Sb). Antimoonoxide lost slecht op in verdund H₂SO₄ en in verdund HNO₃. Het kan wel worden geoxideerd naar een hogere vorm met geconcentreerd HNO₃. Sb₂O₃ lost op in wijnsteen zuur (C₄H₆O₆) en resulteert in de vorming van een complexe verbinding van antimoon tartraat. Tenslotte, antimoontrioxide is een amfoterisch oxide and zal bijgevolg zouten aanmaken met zuren. Een reactie van HCl met Sb₂O₃ resulteert in de vorming van antimoonchloride⁹.



Sommige metalen worden gestabiliseerd door zuurdigesties met een oxiderend reagens en een complexatie met chloride ionen te combineren bij temperaturen boven het (atmosferische) kookpunt van het zuur. Bijna 70% van Sb kan verloren gaan bij een digestie uitgevoerd bij kookpunt met een oxiderend zuur zoals HNO₃. Daarentegen een mengsel van HNO₃ en HCl oxideert Sb(III) naar Sb(V) bij een verhoogde reactietemperatuur van 175°C en resulteert in de vorming van een stabiel anioncomplex met chloride ionen¹⁰.



Alhoewel HCl reageert met de meeste metalen, wordt het regelmatig gecombineerd met een ander zuur. Aqua regia, een 3:1 mengsel van HCl en HNO₃, reageert ter vorming van een meer reactieve component:



Chlorine en nitrosylchloride zijn sterke oxiderende stoffen waardoor het mogelijk is om met een aqua regia destructie bijkomende elementen op te lossen, zoals edele metalen die niet oplossen met HNO₃ en HCl indien afzonderlijk gebruikt.

Voor zilver kan de oplosbaarheid sterk verhoogd worden door de complexatie van zilverchloride met een overmaat aan chloride. De terugvinding en de stabilisatie van Sb en Ag is voor NIST SRM

2710 (highly contaminated Montana Soil) weergegeven in Tabel 2. In Tabel 3 wordt een overzicht gegeven van de stabiliteit/instabiliteit van Ag en Sb met verschillende zuren.

Tabel 2 Stabilisatie en terugvinding van Sb en Ag van NIST SRM 2710 (soil)

Element	Resultaat in $\mu\text{g/g} \pm 95\%$ betrouwbaarheidsinterval		
	HNO ₃ en HF	HNO ₃ , HF en HCl	Certificeringswaarde
Sb	33.1 \pm 2.1	39.3 \pm 0.9	38.4 \pm 3.0
Ag	10.6 \pm 4.5	36.6 \pm 0.5	35.3 \pm 1.5

Tabel 3 Stabilisatie van Sb en Ag met zuurreagentia

Element	HNO ₃	HF	HCl	H ₂ SO ₄
Sb	instabiel	stabiel	stabiel, instabiel	-
Ag	-	-	instabiel, stabiel ifv concentratie	instabiel

Instabiel: precipitatie uit oplossing;

Stabiel: als een resultaat van het effect van het zuur op het element;

Blanco: element stabiel in het zuur, maar noch neergeslagen of gecomplexeed door het zuur.

HOOFDSTUK 3. ANALYSERESULTATEN

Voor de evaluatie van de conserverings- en stabilisatiemethode van Ag en Sb in water werden verschillende testen uitgevoerd.

Alle metingen werden uitgevoerd met een ICP-AES instrument gebruikmakend van een 2-puntskalibratie. Het kalibratiegebied voor Ag en Sb is opgesteld van 0 to 100 µg/l, telkens in dezelfde zuurconcentratie als de te analyseren monsters. Omwille van storing van de Rh-lijn op de Ag lijn (328.068 nm) werd Rh niet als interne standaard gebruikt, enkel In. Voor het element Ag werden steeds de waarden bij 328.068 nm gerapporteerd, voor het element Sb werden de resultaten bij 206.833 nm gerapporteerd.

Bij elke meetreeks werd een blanco met dezelfde zuurconcentratie als de monsters meegenomen, alsook een onafhankelijke controle van 50 µg/l.

3.1. EVALUATIE VAN DE CONSERVERINGSMETHODE VOOR DRINKWATER (HNO₃/HCl)

Voor de conservering/stabilisatie van de elementen Ag en Sb werd nagegaan of het toevoegen van HCl in combinatie met HNO₃ noodzakelijk is. Aan drinkwater (gecollecteerd aan de kraan) werd Ag en Sb in 2 concentratieniveaus gedopeerd, nl. 25 en 50 µg/l, en onmiddellijk geconserveerd met 2% HNO₃. Vervolgens werd nagegaan of het noodzakelijk is om HCl toe te voegen voor de stabilisatie en dit op verschillende tijdstippen.

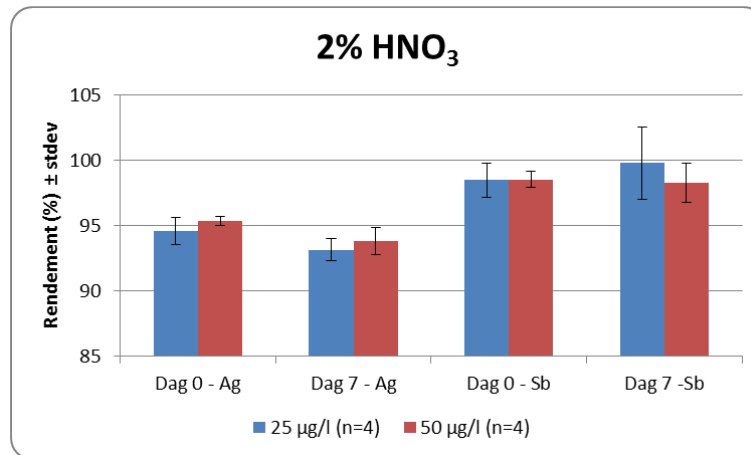
Vanuit een 10000 mg/l (in 6% wijnsteenzuur en 1% HNO₃) Sb standaard (Spex) en een 1000 mg/l (in 2% HNO₃) Ag standaard (Spex), werden stockoplossingen van 10 mg/l Sb en Ag aangemaakt, geconserveerd in 2% HNO₃.

Gebruikmakend van deze stockoplossingen werden de controlemonsters van 25 en 50 µg/l aangemaakt in drinkwater. Verschillende conserveringsmethoden werden toegepast:

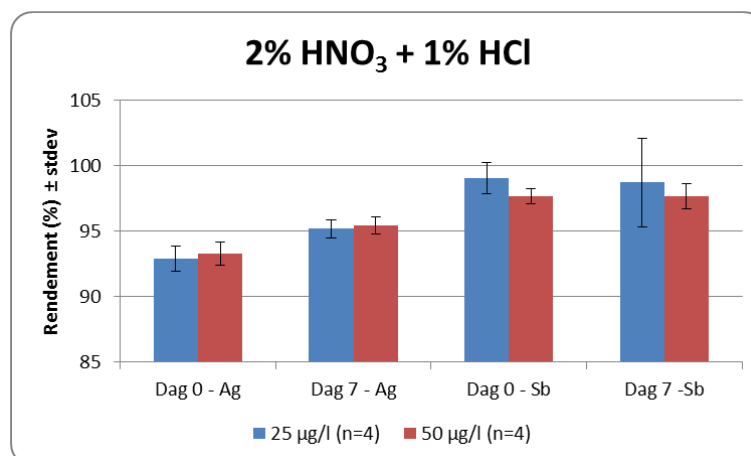
- Conservering in 2% HNO₃ (Analyse op dag 0 en dag 7, Figuur 2)
- Conservering in 2% HNO₃ + 1% HCl (Analyse op dag 0 en dag 7, Figuur 3)
- Conservering in 2% HNO₃ + 1% HCl (toevoegen op dag 7 en analyseren op dag 7, Figuur 4)

Alle oplossingen werden in duplo aangemaakt en elke oplossing werd in duplo geanalyseerd op dag 0 en na 7 dagen. De kalibratiestandaarden werden aangemaakt in hetzelfde medium als de controleoplossingen.

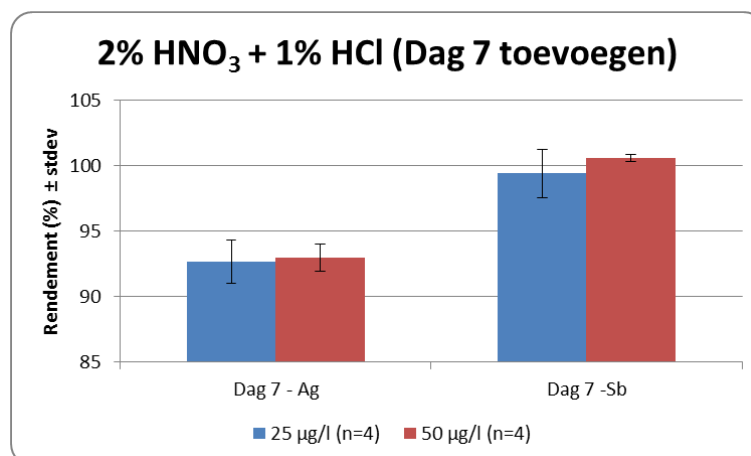
Op basis van de bekomen resultaten wordt geen significant verschil vastgesteld tussen de verschillende conserveringsmethoden. Uit de analyses van deze gedopeerde monsters kan niet afgeleid worden dat de toevoeging van HCl noodzakelijk is.



Figuur 2 Resultaten Ag en Sb van een gedopeerd DW, in 2% HNO₃



Figuur 3 Resultaten Ag en Sb van een gedopeerd DW, in 2% HNO₃ en 1% HCl

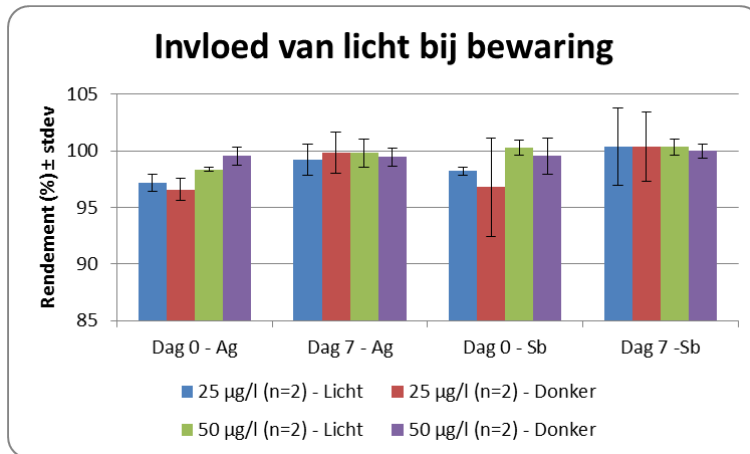


Figuur 4 Resultaten Ag en Sb van een gedopeerd DW, in 2% HNO₃ en 1% HCl (toegevoegd op dag 7)

De bekomen resultaten voor de bepaling van Ag en Sb in drinkwaters gedopeerd met Ag en Sb, tonen geen significant verschil bij de verschillende toegepaste conserveringen (HNO₃ vs HNO₃+HCl).

3.2. INVLOED VAN LICHT BIJ DE BEWARING

De invloed van de bewaringscondities van standaardoplossingen van Ag en Sb op een concentratieniveau van 25 en 50 µg/l, en geconserveerd met 2% HNO₃, werd geëvalueerd. De helft van de monsters werd bewaard in het donker, terwijl de andere helft werd bewaard in het licht. Alle metingen werden in duplo uitgevoerd. In Figuur 5 zijn de bekomen resultaten weergegeven. Deze tonen geen significante verschillen voor de verschillende monsters.



Figuur 5 Invloed van bewaringscondities op Ag en Sb resultaten in gedopeerd drinkwater, geconserveerd in 2% HNO₃

Op basis van de bekomen resultaten voor de bepaling van Ag en Sb in gedopeerd drinkwater, geconserveerd met 2% HNO₃, wordt geen invloed van licht vastgesteld bij de bepaling van Ag en Sb.

3.3. INVLOED VAN DE ZOUTCONCENTRATIE BIJ DE BEPALING VAN AG IN DRINKWATER

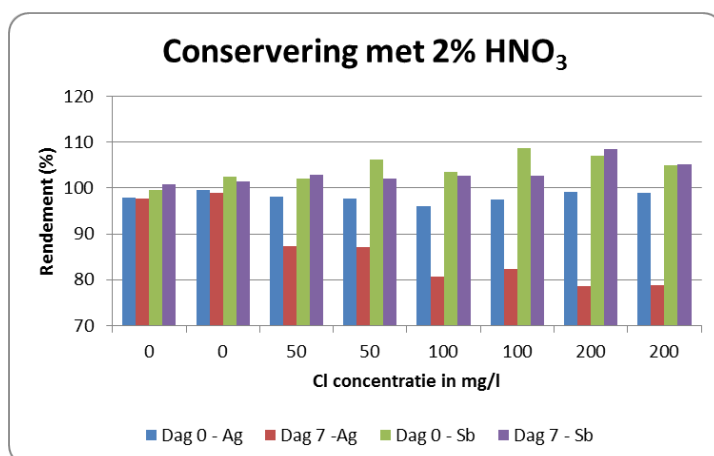
Er werd nagegaan welke invloed een stijgende zoutconcentratie (chloride) heeft op de bepaling van Ag en dit in functie van de uitgevoerde conservering (HNO₃ versus 2% HNO₃ / 1 %HCl). Zoals beschreven in paragraaf 2.2 wordt bij een concentratie van 100 mg Cl⁻/l een theoretisch minimum oplosbaarheid aan Ag van 41,3 µg/l gevonden; bij lagere of hogere concentraties aan Cl⁻ stijgt de oplosbaarheid.

De metingen werden uitgevoerd op een drinkwater gedopeerd met 50 µg/l Ag en 50 µg/l Sb, en geconserveerd in zowel 2% HNO₃ als 2% HNO₃ / 1 %HCl. Een stijgende concentratie van resp. 50, 100 en 200 mg/l chloride (afkomstig van NaCl) werd toegevoegd aan de monsters. Alle monsters werden gemeten op de dag van aanmaak (Dag 0) en na 7 dagen. Bij deze monsters wordt vastgesteld dat bij een stijgende zoutconcentratie de terugvinding van de interne standaard In verminderd. Bijgevolg werden alle meetresultaten voor In gecorrigeerd met de In 325.609 nm atoomlijn.

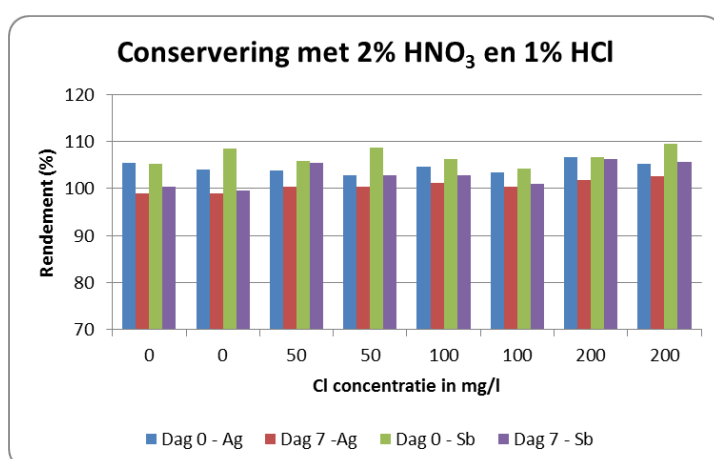
In Figuur 6 zijn de rendementen weergegeven voor de monsters geconserveerd in 2% HNO₃, terwijl in Figuur 7 de resultaten zijn weergegeven voor de monsters geconserveerd in 2% HNO₃ / 1 %HCl. Uit deze figuren kan men afleiden dat de aanwezige chloride concentratie een invloed kan hebben op de bepaling van Ag. Indien geen HCl wordt toegevoegd, zal in functie van de tijd het Ag gehalte

dalen. Bij toevoeging van HCl (overmaat aan Cl^-) is Ag oplosbaar en worden maximale rendementen teruggevonden.

Voor het element Sb wordt, zoals verwacht, geen verschil vastgesteld tussen beide conserveringsmethoden.



Figuur 6 Invloed van de Cl^- concentratie van Ag en Sb gedopeerde DW, in 2% HNO_3



Figuur 7 Invloed van de Cl^- concentratie van Ag en Sb gedopeerde DW, in 2% HNO_3 en 1% HCl

De resultaten tonen aan dat bij aanwezigheid van chloride in de oplossing het Ag gehalte in drinkwater significant gaat dalen in functie van de tijd wanneer wordt geconserveerd met HNO_3 . Bij toevoeging van HCl (overmaat aan Cl^-) is Ag oplosbaar en worden maximale rendementen teruggevonden. Het chloridegehalte heeft geen invloed bij de bepaling van Sb in drinkwater.

3.4. ONTSLUITING VAN AFVALWATERS VOOR DE BEPALING VAN AG EN SB

Voor deze testen werden 11 afvalwaters van diverse origine geselecteerd. De pH waarde en het chloride gehalte van deze monsters werd gescreend m.b.v. een teststrip en zijn weergegeven in Tabel 4.

Tabel 4 Indicatieve waarden voor pH en chloriden

	pH	Cl (mg/l)		pH	Cl (mg/l)
20135034	7	1500	20135040	7	1500
20135035	7	≥3000	20135041	7	500
20135036	7-8	500	20135042	7	<500
20135037	7-8	≥3000	20135043	6-7	500
20135038	7-8	≥3000	20135044	7	<500
20135039	7	<500			

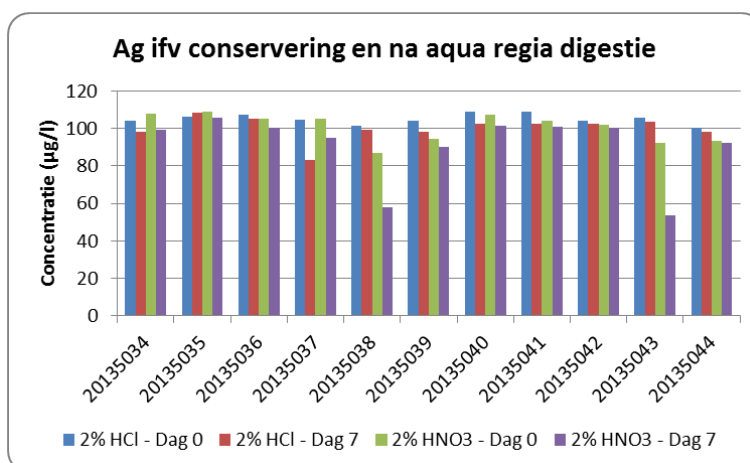
Vanuit een 10000 mg/l (in 6% wijnsteenzuur en 1% HNO₃) Sb standaard (Spex) en een 1000 mg/l (in 2% HNO₃) Ag standaard (Spex), werden respectievelijk stockoplossingen van 50 mg/l Sb en 25 mg/l Ag aangemaakt, geconserveerd in 2% HNO₃. Deze stockoplossingen werden gebruikt voor het doperen van de verschillende afvalwaters.

Van elk afvalwater werd een deelmonster geconserveerd met 2% HCl en een deelmonster geconserveerd met 2% HNO₃. Aan elke monster werd vervolgens 100 µg/l Ag en 100 µg/l Sb gedopeerd, vertrekkend vanuit de bovenstaande stockoplossingen. De oplossingen werden minstens 24 uur bewaard vooraleer een destructie uit te voeren.

3.4.1. EVALUATIE HCl CONSERVERING VS HNO₃ CONSERVERING VAN AFVALWATERS BIJ AQUA REGIA DESTRUCTIE

De gedopeerde afvalwaters geconserveerd met enerzijds 2% HCl en anderzijds 2% HNO₃ werden ontsloten met een aqua regia destructie en onmiddellijk geanalyseerd (Dag 0) en na dag 7. Alle meetresultaten werden voor In gecorrigeerd met de In 325.609 nm atoomlijn.

De resultaten bekomen voor het element Ag zijn weergegeven in Figuur 8.

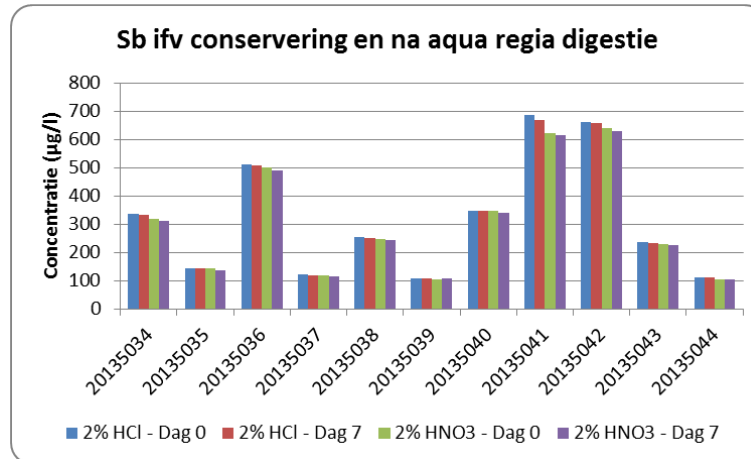


Figuur 8 Aqua regia destructie van gedopeerde afvalwaters na HCl en HNO₃ conservering voor het element Ag

Voor 9 van de 11 monsters wordt er geen significant verschil waargenomen tussen de resultaten bekomen na HCl en HNO₃ conservering, gevolgd door een aqua regia destructie. Deze monsters blijven ook stabiel ifv de tijd. Bij 2 monsters (20135038 en 20135043) daarentegen wordt wel een significant verschil vastgesteld. Bij toepassing van een HCl conservering blijft de initiële

meetwaarde stabiel, terwijl bij een HNO_3 conservering de meetwaarde daalt ifv de tijd van $\pm 100 \mu\text{g/l}$ naar $\pm 55 \mu\text{g/l}$. Bij de monsters met HNO_3 conservering wordt vermoedelijk een neerslag gevormd tijdens de bewaring, waardoor de deelmonsternamen op dag 7 niet meer representatief is.

De resultaten bekomen voor het element Sb zijn weergegeven in Figuur 9. Voor het element Sb worden geen significante verschillen waargenomen tussen de verschillende conserveringsmethoden en bij gebruik van aqua regia destructie.



Figuur 9 Aqua regia destructie van gedopeerde afvalwaters na HCl en HNO_3 conservering voor het element Sb

Bij toepassing van een HCl conservering blijft na aqua regia destructie de meetwaarde van zowel Ag als Sb stabiel ifv de tijd.
 Bij toepassing van een HNO_3 conservering worden er voor het element Sb geen verschillen in het gehalte vastgesteld na aqua regia destructie. Voor het element Ag daarentegen treedt er voor sommige monsters een daling van de meetwaarde op ifv de tijd.

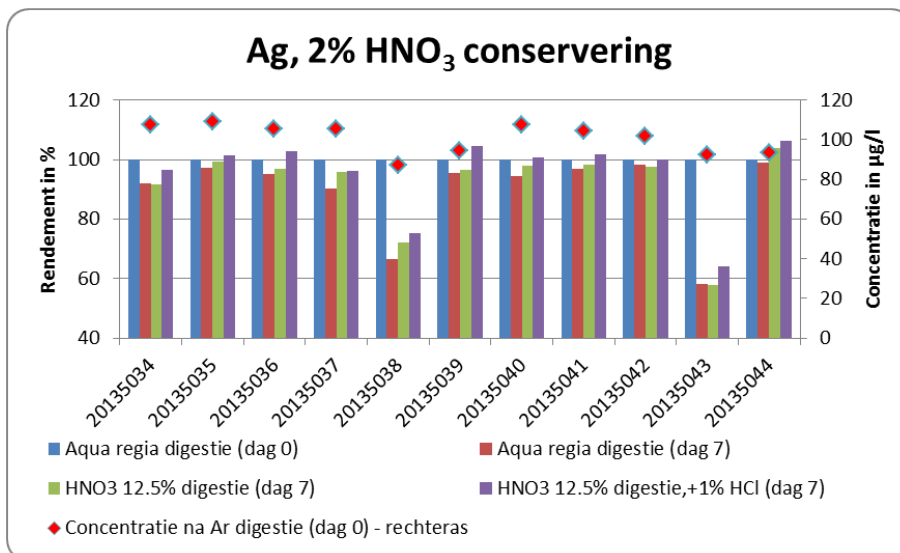
3.4.2. EVALUATIE HNO_3 CONSERVERING VAN AFVALWATERS MET DIVERSE ONTSLUITINGSMETHODEN

De gedopeerde afvalwaters geconserveerd met 2% HNO_3 werden ontsloten volgens verschillende destructiemethoden:

- Aqua regia destructie op dag 0 (i.e. onmiddellijk na dopering)
- Aqua regia destructie op dag 7
- HNO_3 12.5% destructie op dag 7
- HNO_3 12.5% destructie op dag 7, na destructie wordt 1% HCl toegevoegd

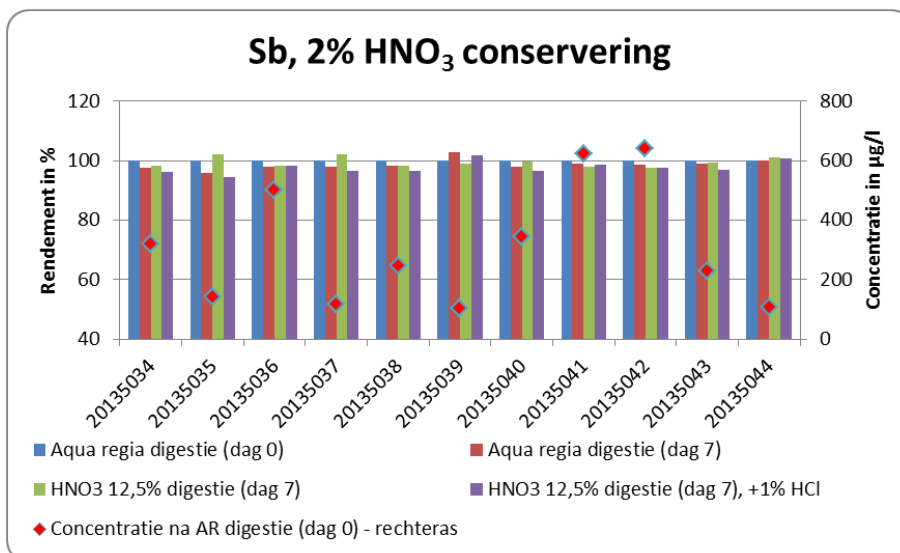
Alle ICP-AES meetresultaten werden voor In gecorrigeerd met de In 325.609 nm atoomlijn.

De bekomen resultaten voor het element Ag zijn weergegeven in Figuur 10. In de rechter Y-as worden de gemeten gehalten aan Ag weergegeven. In de linker Y-as worden de rendementen weergegeven waarbij de aqua regia destructie op dag 0, i.e. onmiddellijk na dopering van de afvalwaters) als referentie wordt genomen. De resultaten tonen aan dat voor 9 van de 11 monsters de bekomen rendementen, onafhankelijk van de destructiemethode, boven de 90% zijn gesitueerd. Voor 2 monsters (20135038 en 20135043) worden wel significante verschillen waargenomen. Bij conservering met HNO_3 wordt bij deze monsters een Ag neerslag gevormd ifv tijd zodat er geen representatieve monsternamen mogelijk is. Rendementsdalingen tot 60% worden vastgesteld.



Figuur 10 Bepaling van Ag in afvalwater na HNO₃ conservering en met verschillende destructiemethoden

De resultaten bekomen voor het element Sb zijn weergegeven in Figuur 11. Voor het element Sb worden geen significante verschillen waargenomen tussen de verschillende destructiemethoden na conservering van de afvalwaters met HNO₃.



Figuur 11 Bepaling van Sb in afvalwater na HNO₃ conservering en met verschillende destructiemethoden

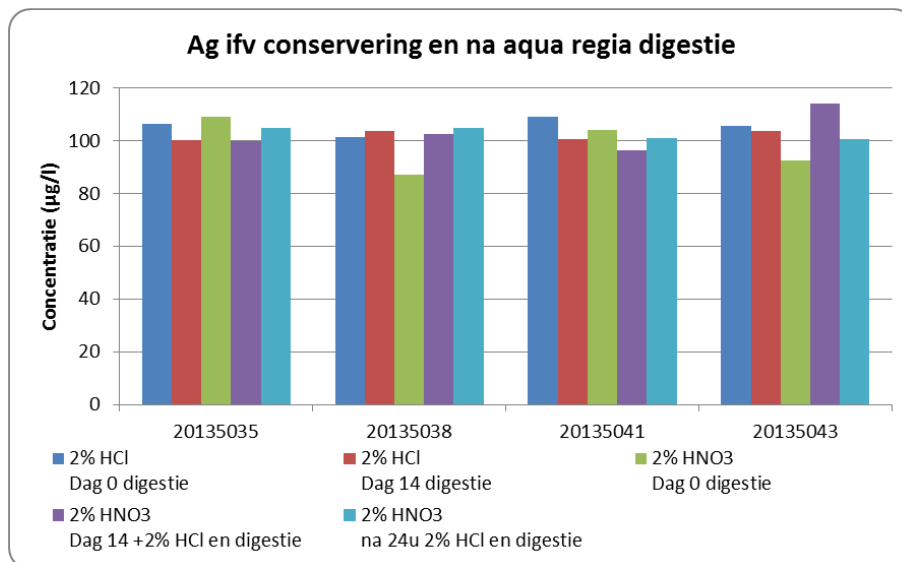
Bij conservering van afvalwaters met HNO₃ bestaat het risico dat Ag kan neerslaan wat het nemen van een representatieve analyseportie bemoeilijkt. De naderhand toegepaste ontsluitingsmethode heeft hierop geen invloed. Bij de bepaling van Sb in HNO₃ geconserveerde afvalwaters worden geen significante verschillen vastgesteld tussen de verschillende ontsluitingsmethoden.

3.4.3. INVLOED VAN HCl BIJ DE CONSERVERING VAN AFVALWATERS EN AQUA REGIA DESTRUCTIE

Bij de verschillende afvalwaters gedopeerd met 100 µg/l Ag en Sb werd nagegaan of toevoegen van HCl na een HNO₃ conservering toelaat om alle aanwezige Ag (terug) in oplossing te brengen. Bijgevolg werden volgende metingen uitgevoerd:

- Conservering met 2% HCl en aqua regia digestie op dag 0
- Conservering met 2% HCl en aqua regia digestie na 14 dagen
- Conservering met 2% HNO₃ en aqua regia digestie op dag 0
- Conservering met 2% HNO₃, na 14 dagen 2% HCl toevoegen en na 24 uur aqua regia digestie
 - o Opmerking: bij de conservering met enkel HNO₃ werden voor 2 monsters (20135038 en 20135043) na 7 dagen verlaagde rendementen bekomen (zie Figuur 10)
- Conservering met 2% HNO₃, na 24 uur 2% HCl toevoegen en na 1 uur aqua regia digestie

De bekomen resultaten zijn weergegeven in Figuur 12 en Tabel 5. De resultaten tonen aan dat voor sommige afvalwaters (in deze studie: 20135038 en 20135043) het noodzakelijk is om een overmaat HCl toe te voegen om alle Ag in oplossing te krijgen. Bij conservering met HNO₃ zal Ag neerslaan, zelfs op dag 0 werd bij monsters 20135038 en 20135043 een verlaagd rendement (resp. 87 en 92%) bekomen in vergelijking met een HCl conservering (rendement van resp. 101 en 106%). Het is wel mogelijk om monsters met HNO₃ te conserveren, indien voor deelmonstername een overmaat HCl wordt toegevoegd om de neergeslagen Ag terug in oplossing te brengen.

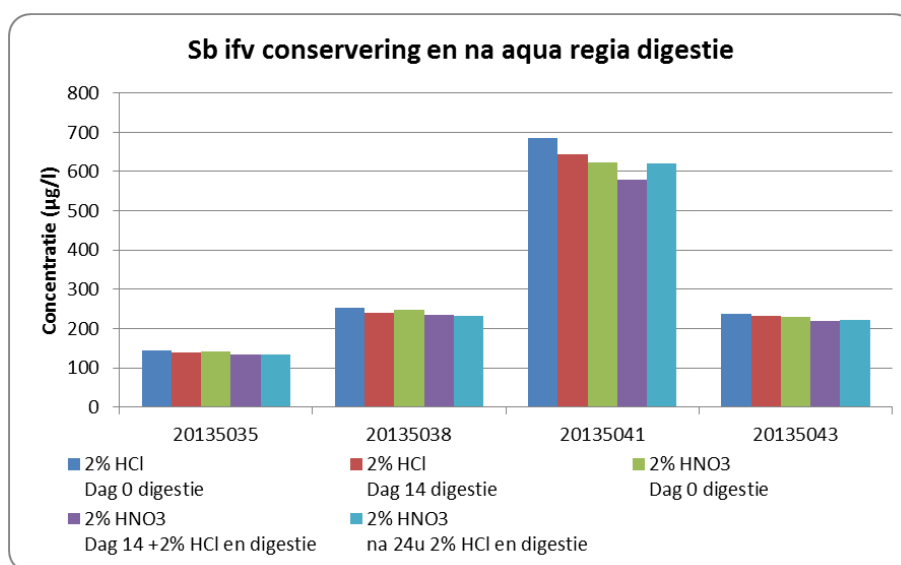


Figuur 12 Invloed van HCl bij bepaling van Ag in gedopeerd (100 µg/l) afvalwater na aqua regia destructie

Tabel 5 Ag resultaten ifv conserveringsmethode na aqua regia destructie

Vito-code	Ag ($\mu\text{g/l}$) 2% HCl Dag 0 AR digestie	Ag ($\mu\text{g/l}$) 2% HCl Dag 14 AR digestie	Ag ($\mu\text{g/l}$) 2% HNO ₃ Dag 0 AR digestie	Ag ($\mu\text{g/l}$) 2% HNO ₃ Dag 14 + 2% HCl en na 24u AR digestie	Ag ($\mu\text{g/l}$) 2% HNO ₃ na 24u + 2% HCl en na 1u AR digestie
20135035	107	100	109	100	105
20135038	101	104	87	103	105
20135041	109	101	104	96	101
20135043	106	104	92	114	100

Bijkomend werd op dezelfde monsters Sb bepaald. Onafhankelijk van de conserverings- en destructiemethode wordt steeds een vergelijkbare meetwaarde voor Sb bekomen. De resultaten zijn weergegeven in Figuur 13.



Figuur 13 Invloed van HCl bij bepaling van Sb in gedopeerd ($100 \mu\text{g/l}$) afvalwater na aqua regia destructie

Voor de bepaling van Ag in afvalwater is het mogelijk om het monster te conserveren in HCl of in HNO₃. Het is wel noodzakelijk dat in het afvalwater een overmaat HCl aanwezig is vooraleer een deelmonster wordt genomen voor verdere analyse/destructie.

Voor de bepaling van Sb zijn er op basis van deze resultaten geen aanwijzingen over de noodzaak van gebruik van HCl.

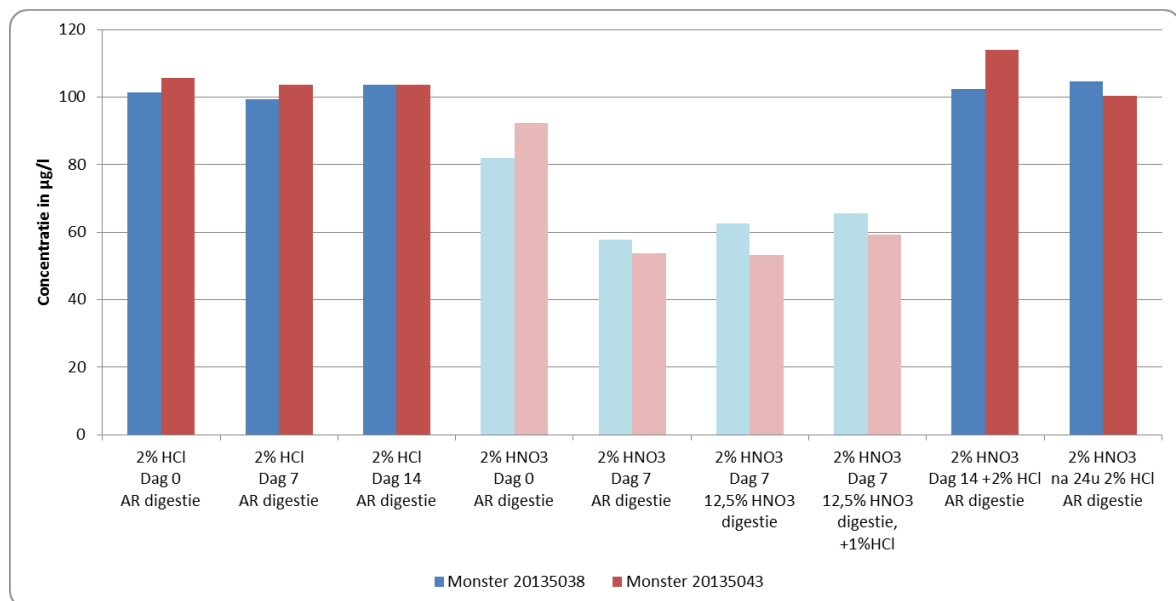
3.5. SAMENVATTING RESULTATEN VOOR HET ELEMENT AG

Voor het element Ag worden er significante verschillen vastgesteld afhankelijk van de conserverings- en stabilisatiemethode. In Figuur 14 is een overzicht gegeven van de bekomen resultaten voor de 2 monsters (20135038 en 20135043) waar deze verschillen duidelijk worden waargenomen. De donker gekleurde balken geven die resultaten weer waar HCl (ev. met HNO₃) werd toegevoegd vóór het nemen van een testportie voor de destructie, terwijl de licht gekleurde

balken de resultaten geven van die monsters waar enkel HNO_3 (geen HCl) werd toegevoegd vooraleer een testportie te nemen.

De Ag resultaten van volgende experimenten zijn getoond:

- Conservering met 2% HCl en aqua regia digestie op dag 0
- Conservering met 2% HCl en aqua regia digestie na 7 dagen
- Conservering met 2% HCl en aqua regia digestie na 14 dagen
- Conservering met 2% HNO_3 en aqua regia digestie op dag 0
- Conservering met 2% HNO_3 en aqua regia digestie na 7 dagen
- Conservering met 2% HNO_3 en digestie met 12.5% HNO_3 na 7 dagen
- Conservering met 2% HNO_3 en digestie met 12.5% HNO_3 na 7 dagen, en toevoegen van 1% HCl na digestie
- Conservering met 2% HNO_3 , na 14 dagen 2% HCl toevoegen en na 24 uur aqua regia digestie
- Conservering met 2% HNO_3 , na 24 uur 2% HCl toevoegen en na 1 uur aqua regia digestie



Figuur 14 Overzicht Ag resultaten van monsters 20135038 en 20135043 ifv conservering en digestie

Donker gekleurde balken:

Toevoeging van HCl (ev. met HNO_3) vóór het nemen van een testportie voor de destructie

Licht gekleurde balken:

Toevoeging van HNO_3 (geen HCl) vóór het nemen van een testportie voor de destructie

De resultaten tonen aan dat het noodzakelijk is om een overmaat HCl toe te voegen om alle Ag in oplossing te brengen. Bij conservering met HNO_3 zal Ag neerslaan en worden verlaagde rendementen bekomen. Het is wel mogelijk om monsters met HNO_3 te conserveren, indien vóór deelmonstername een overmaat HCl wordt toegevoegd om de neergeslagen Ag terug in oplossing te brengen.

3.6. BESPREKING RESULTATEN

Element zilver

Volgens het wetgevend kader dient Ag bepaald te worden in oppervlaktewater en in afvalwater. Bij oppervlakte water dient zowel opgelost als totaal Ag bepaald te worden. In afvalwater dient steeds totaal Ag bepaald te worden.

Op basis van de beschikbare gegevens en analyseresultaten kan men stellen dat bij aanwezigheid van Cl⁻ ionen (niet in overmaat) in de oplossing het aanwezige Ag deels zal neerslaan. Het is noodzakelijk om een overmaat HCl toe te voegen om alle Ag in oplossing te brengen/houden. Voorafgaandelijk aan een deelmonsternamen is het dus noodzakelijk om HCl in overmaat toe te voegen om een representatief monster te kunnen nemen.

Voorstel:

- *Bepaling van opgelost Ag in oppervlaktewater:*
 - o Monster wordt te velde gefiltreerd over membraanfilter van 0.45 µm;
 - o Na filtratie conservering van monster met HNO₃ cfr WAC/I/A/010 (ISO 5667-3:2012) of HCl;
 - o Indien enkel HNO₃ werd gebruikt, wordt voorafgaandelijk aan de analyse 1% HCl toegevoegd aan het laboratoriummonster;
 - Opm. Er dient een afzonderlijk monster te worden voorzien, ofwel worden alle elementen bepaald op het monster na toevoegen van HCl.
- *Bepaling van totaal Ag in oppervlakte- en afvalwater:*
 - o Conservering van monster met HNO₃ cfr WAC/I/A/010 (ISO 5667-3:2012) of HCl;
 - o Indien enkel HNO₃ werd gebruikt, wordt voorafgaandelijk aan de analyse/digestie 1% HCl toegevoegd aan het laboratoriummonster;
 - Opm. Er dient een afzonderlijk monster te worden voorzien, ofwel worden alle elementen bepaald op het monster na toevoegen van HCl.
 - o Destructie met salpeterzuur cfr WAC/III/B/001 (ISO 15587-2:2002) of met aqua regia cfr WAC/III/B/002 (ISO 15587-1:2002).

Element antimoon

Wat betreft het element Sb, dient volgens het wetgevend kader Sb geanalyseerd te worden in drink-, grond-, oppervlakte- en afvalwater. Voor oppervlaktewater dient zowel opgelost als totaal Sb bepaald te worden. Voor drink- en grondwater mag Sb bepaald worden zonder voorafgaandelijk destructie. Bij oppervlakte- en afvalwater, waar het totaal Sb gehalte moet bepaald worden, dient een voorafgaandelijke zuurdestructie te worden uitgevoerd.

Op basis van de uitgevoerde experimenten is het niet aantoonbaar dat HCl noodzakelijk is voor de kwantitatieve bepaling van Sb. Echter, op basis van de beschikbare informatie uit de normmethoden en literatuurgegevens, is het toch wenselijk om HCl (of tartaarzuur of andere stabilisator) toe te voegen aan de analyseoplossing om Sb te complexeren en aldus stabiel te houden in de oplossing.

Voorstel:

- *Bepaling van opgelost Sb in drinkwater:*
 - o Conservering van monster met HNO₃ of HCl cfr WAC/I/A/010 (ISO 5667-3:2012);
 - o Voorafgaandelijk aan de analyse wordt 1% HCl (of geschikte stabilisator) toegevoegd aan het laboratoriummonster;

- Opm. Gezien het gebruik van HCl bij het uitvoeren van ICP-MS metingen bij voorkeur tot een minimum wordt beperkt, werd tijdens de werkgroepvergadering van 18/02/2014 aan de drinkwatersector gevraagd input te leveren betreffende de relevantie van deze parameter (i.e. aantal positieve Sb stalen), alsook data aangaande de robuustheid van de methode (gebruik van HNO₃ versus HCl) ter beschikking te stellen.
 - Opm. Bij gebruik van HCl dient een afzonderlijk monster te worden voorzien, ofwel worden alle elementen bepaald op het monster na toevoegen van HCl.
- *Bepaling van opgelost Sb in grond- en oppervlaktewater:*
- Monster wordt te velde gefiltreerd over membraanfilter van 0.45 µm;
 - Na filtratie conservering van monster met HNO₃ of HCl cfr WAC/I/A/010 (ISO 5667-3:2012);
 - Voorafgaandelijk aan de analyse wordt 1% HCl (of andere stabilisator) toegevoegd aan het laboratoriummonster;
 - Opm. Er dient een afzonderlijk monster te worden voorzien, ofwel worden alle elementen bepaald op het monster na toevoegen van HCl.
- *Bepaling van totaal Sb in oppervlakte- en afvalwater:*
- Conservering van monster met HNO₃ of HCl cfr WAC/I/A/010 (ISO 5667-3:2012);
 - Voorafgaandelijk aan analyse/digestie wordt bij conservering met HNO₃ bijkomend 1% HCl (of andere stabilisator) toegevoegd aan het laboratoriummonster;
 - Opm. Er dient een afzonderlijk monster te worden voorzien, ofwel worden alle elementen bepaald op het monster na toevoegen van HCl.
 - destructie met salpeterzuur cfr WAC/III/B/001 (ISO 15587-2:2002) of met aqua regia cfr WAC/III/B/002 (ISO 15587-1:2002).

HOOFDSTUK 4. BESLUIT

Tijdens de laatste erkenningsringtest werden verschillen vastgesteld in de gerapporteerde gehalten aan Sb in afvalwater. Op basis van discussie in de Werkgroep Water partim anorganische analyses (11/10/2012) werd door een aantal erkende laboratoria bevestigd dat een bijkomende stabilisatie noodzakelijk is voor Sb. In de WAC procedures is echter niet expliciet opgenomen welke stabilisatieprocedures voorhanden zijn. Een betere aflijning van welke destructie- of stabilisatiemethoden er moeten gebruikt worden voor de bepaling van het gehalte aan Sb en Ag in drink-, grond-, oppervlakte- en afvalwater is noodzakelijk.

Op basis van de studie wordt volgend voorstel geformuleerd:

- *Bepaling van opgelost Sb in drinkwater:*
 - o Conservering van monster met HNO₃ of HCl cfr WAC/I/A/010 (ISO 5667-3:2012);
 - o Voorafgaandelijk aan de analyse wordt 1% HCl (of geschikte stabilisator) toegevoegd aan het laboratoriummonster;
 - Opm. Gezien het gebruik van HCl bij het uitvoeren van ICP-MS metingen bij voorkeur tot een minimum wordt beperkt, werd tijdens de werkgroepvergadering van 18/02/2014 aan de drinkwaterlaboratoria gevraagd input te leveren betreffende de relevantie van deze parameter (i.e. aantal positieve Sb stalen), alsook data aangaande de robuustheid van de methode (gebruik van HNO₃ versus HCl) ter beschikking te stellen.
 - Opm. Bij gebruik van HCl dient een afzonderlijk monster te worden voorzien, ofwel worden alle elementen bepaald op het monster na toevoegen van HCl.

- *Bepaling van opgelost Ag in oppervlaktewater:*
 - o Monster wordt te velde gefiltreerd over membraanfilter van 0.45 µm;
 - o Na filtratie conservering van monster met HNO₃ cfr WAC/I/A/010 (ISO 5667-3:2012) of HCl;
 - o Indien enkel HNO₃ werd gebruikt, wordt voorafgaandelijk aan de analyse 1% HCl toegevoegd aan het laboratoriummonster;
 - Opm. Er dient een afzonderlijk monster te worden voorzien, ofwel worden alle elementen bepaald op het monster na toevoegen van HCl.

- *Bepaling van opgelost Sb in grond- en oppervlaktewater:*
 - o Monster wordt te velde gefiltreerd over membraanfilter van 0.45 µm;
 - o Na filtratie conservering van monster met HNO₃ of HCl cfr WAC/I/A/010 (ISO 5667-3:2012);
 - o Voorafgaandelijk aan de analyse wordt 1% HCl (of andere stabilisator) toegevoegd aan het laboratoriummonster;
 - Opm. Er dient een afzonderlijk monster te worden voorzien, ofwel worden alle elementen bepaald op het monster na toevoegen van HCl.

- *Bepaling van totaal Ag en Sb in oppervlakte- en afvalwater:*
 - o Conservering van monster met HNO₃ of HCl cfr WAC/I/A/010 (ISO 5667-3:2012);
 - o Voorafgaandelijk aan analyse/digestie wordt bij conservering met HNO₃ bijkomend 1% HCl toegevoegd aan het laboratoriummonster;

- Opm. Er dient een afzonderlijk monster te worden voorzien, ofwel worden alle elementen bepaald op het monster na toevoegen van HCl.
- destructie met salpeterzuur cfr WAC/III/B/001 (ISO 15587-2:2002) of met aqua regia cfr WAC/III/B/002 (ISO 15587-1:2002).

BIJLAGE A: MEMO VAN EPA – USE OF HCL IN DIGESTS FOR ICP-MS ANALYSIS

dd. 26 juli 2013



UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY
WASHINGTON, D.C. 20460

JUL 16 2013

OFFICE OF
SOLID WASTE AND
EMERGENCY RESPONSE

MEMORANDUM

SUBJECT: Use of Hydrochloric Acid (HCl) in digests for ICP-MS analysis

FROM: Schatzi Fitz-James, Chief, Waste Characterization Branch/s/
Materials Recovery and Waste Management Division (MC-5304P)
Office of Resource Conservation and Recovery, USEPA

TO: EPA Regional Laboratory Directors I-X
EPA Regional QA Officers I-X
User Community for the SW-846 Manual

This letter is to inform you that the Office of Resource Conservation and Recovery (ORCR, formally OSW) is currently evaluating several issues with Method 3050 (Acid Digestion of Sediment, Sludges, and Soils). While we plan to address most of these issues as part of Update VI, there is one that we believe should be addressed before Update VI is published. Currently, two different digestion procedures are being used to prepare samples for analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) method (i.e., Method 6010) or inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) (i.e., Method 6020).

SW-846 Methods 3050 A and B describe two different digestion procedures. The choice between them depends on whether the digest is to be analyzed by ICP-AES or ICP-MS. The main difference between these two procedures is that hydrochloric acid is included in the ICP-AES procedure, but not in the ICP-MS procedure. The historical reason for this difference is that high chloride matrices can result in the formation of molecular interferences in ICP-MS, especially for arsenic (from $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$) and vanadium (from $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$).

Unfortunately, lack of HCl in the digestion acid mix in 3050 B frequently results in poor recovery of antimony and silver (and potentially tin and zirconium) due to the formation of insoluble precipitates that would not be formed if HCL was present.¹ ICP-MS technology has improved since the last revision of Method 3050B in Update IV (2004). There are now several effective techniques available for removing molecular interferences, including the use of collision and/or reaction cells. Therefore, if it can be demonstrated that molecular interferences are under control (by using either collision and/reaction cell and demonstrated using appropriate quality control samples), the use of hydrochloric acid in the digestion acid mix for samples to be analyzed by ICP-MS is allowed, and is preferred if silver and/or antimony are analytes of interest. The use of hydrochloric acid is also allowed for other target analytes, assuming that molecular interferences are well controlled.

Based on the same reasoning, sample digests prepared using methods 3005A and 3010A may be analyzed by ICP-MS, assuming that procedures to control molecular interferences are demonstrated and documented.

At this time, ORCR will continue to evaluate and revise method 3050 to incorporate other improvements. Until the Update VI is published, ORCR recommends that you follow the approach described in this note.

Should you have questions regarding this issue, please contact Kim Kirkland at (703) 308-0490.

cc: Kim Kirkland, MRWMD
Shen-Yi Yang, MRWMD
Charles Sellers, MRWMD

¹ D. D. Link, P. J. Walter, H. M. Kingston, "Wastewater Standards and Extraction Chemistry in Validation of Microwave-Assisted EPA Method 3015A," ES&T, Vol. 33, p. 2469-2473, 1999.

LITERATUURLIJST

- ¹ C. Vanhoof, W. Brusten, K. Duyssens en K. Tirez, Bepaling van Sn en Ti in afvalwater, VITO rapport 2010/MANT/R/004.
- ² ISO 5667-3:2012 Water quality- Sampling - Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples.
- ³ ISO 11885:2007 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).
- ⁴ ISO 17294-2: 2003 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 2: determination of 62 elements.
- ⁵ EPA Method 200.8:2007 Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma – mass spectrometry.
- ⁶ NBN EN ISO 15587-1:2002 Water - Ontsluiting voor de bepaling van geselecteerde elementen in water - Deel 1: Koningswater ontsluiting.
- ⁷ NBN EN ISO 15587-2:2002 Water - Ontsluiting voor de bepaling van geselecteerde elementen in water - Deel 2: Ontsluiting met salpeterzuur.
- ⁸ Toxicological profile for antimony and compounds, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Public Health Services, 1992, www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/index.asp.
- ⁹ <http://antimonycompounds.netne.net/>, dd. 2013.
- ¹⁰ *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ed. A. Montaser; Wiley-VCH, 1998.