

KWR 2017.066 | Oktober 2017

# Terugwinnen van metalen uit water, slib en vliegashoudend afval

ICP-MS methodeontwikkeling



# Terugwinnen van metalen uit water, slib en vliegias

## ICP-MS methodeontwikkeling

KWR 2017.066 | Oktober 2017

### Opdrachtnummer

401507

### Projectmanager

Luc Palmen

### Opdrachtgevers

TKI Watertechnologie

### Kwaliteitsborger

Annemieke Kolkman

### Auteurs

Edwin de Buijzer, Kees Roest, Pascal Kooij, Geert-Jan Witkamp

### Verzonden aan

Contactpersonen bij de samenwerkingspartners:  
Waterschapsbedrijf Limburg, Waterschap Vallei en Veluwe, Waterschap Rijn en IJssel, Oasen, HVC, GMB, Hoogheemraadschap van Delfland, Hoogheemraadschap van Rijnland, Hoogheemraadschap van Schieland en de Krimpenerwaard, Waterschap Hollandse Delta, Waterschap Rivierenland.



Deze activiteit is mede gefinancierd uit de Toeslag voor Topconsortia voor Kennis en Innovatie (TKI's) van het ministerie van Economische Zaken.

**Jaar van publicatie**  
2017

**Meer informatie**  
ir. Edwin de Buijzer  
T 030-6069638  
E [edwin.de.buijzer@kwrwater.nl](mailto:edwin.de.buijzer@kwrwater.nl)

PO Box 1072  
3430 BB Nieuwegein  
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511  
F +31 (0)30 60 61 165  
E [info@kwrwater.nl](mailto:info@kwrwater.nl)  
I [www.kwrwater.nl](http://www.kwrwater.nl)

**KWR** Watercycle  
Research  
Institute

KWR 2017.066 | Oktober 2017 © KWR

Alle rechten voorbehouden.  
Niets uit deze uitgave mag worden veelevoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.



# Samenvatting

De focus van waterzuivering schuift steeds meer naar het herwinnen van grondstoffen. Uit het onderzoek 'Terugwinnen zware metalen en zeldzame aardmetalen uit afvalwater en slib-eindverwerking' (KWR 2016.021) naar 46 kritieke en waardevolle metalen, is gebleken dat er kansen zijn voor het terugwinnen van (schaarse) zware metalen en aardmetalen. Verwijdering van metalen leidt tot verbetering van de waterkwaliteit, slibkwaliteit en asrest, en daarmee potentieel tot nieuwe afzetmogelijkheden.

Omdat een gestandaardiseerde en gevalideerde methode ontbreekt om tot betrouwbare vrachten van metalen voor diverse speciaties (verschijningsvormen) te komen in waterige fasen (RO membraanconcentraat, influent en effluent van een rioolwaterzuiveringsinrichting) en slibachtige fasen (zuiveringsslib en vliegas), is fase 1 van dit project gestart met het ontwikkelen van een geschikte methode voor monstervoorbehandeling en analyse. De resultaten hiervan zijn vastgelegd in deze rapportage.

Met de ontwikkelde methode van monstervoorbehandeling en analyse met ICP-MS wordt, als onderdeel van fase 1, onderzocht in welke concentratie en speciatie (opgelost, niet opgelost, deeltjes) de verschillende metalen voorkomen in verschillende stromen van de waterketen en slib-eindverwerking. In fase 2 van het project wordt vervolgens de effectiviteit van één of meerdere technologieën op kleine schaal onderzocht en getest voor de verwijdering en/of terugwinning van de geselecteerd(e) meta(a)l(en) uit water, slib of vliegas.

De basis voor de methodeontwikkeling is het KWR-huisvoorschrift LAM-076 (De bepaling van 65 elementen in drinkwater en gedestruerd water met behulp van inductief gekoppeld plasma en massaspectrometrie (ICP-MS)) en KWR-huisvoorschrift LAM-059 (Monstervoorbewerking van watermonsters door destructie met behulp van microgolven). Door gebruik te maken van ICP-MS kan in één monster semi-kwantitatief de gehele range aan kritieke en waardevolle metalen bepaald worden, zowel in hoge als ook in hele lage concentraties.

Uit het onderzoek naar de invloed die diverse parameters kunnen hebben op de achtergrond concentratie metalen, blijkt dat het gewenst is voor het zo betrouwbaar mogelijk meten van lage concentraties metalen in de monsters uit de waterketen en slib-eindverwerking, om bij de monstervoorbewerking (LAM-059) onderscheid te maken in waterige stromen en slibachtige en vaste stromen. De waterige stromen worden ontsloten met salpeterzuur en de slibachtige met koningswater. In afwijking met LAM-076, heeft het de voorkeur een interne standaard oplossing te gebruiken bereid met ultrapuur water.

Voor het onderscheid tussen het gehalte elementen opgelost en gebonden aan deeltjes kan een grof filter van cellulose gehanteerd worden. De meerwaarde van het voorschakelen van Collision Cell Technology is niet eenduidig aangetoond, ook niet specifiek voor de elementen met een molmassa tussen de 40 en 80 M.

Het ontwikkelde meetprotocol, om zo betrouwbaar mogelijk lage concentraties metalen te meten met ICP-MS in de monsters uit de waterketen en slib-eindverwerking, is:

Voor waterige monsters:

1. Homogeniseren (door omkeren).
2. Filtreren met een grof (cellulose/papieren)filter, als de opgeloste, niet opgeloste en/of residu fractie gemeten moet worden.
3. Ontsluiten met standaard salpeterzuur.
4. Destrueren met behulp van de multiwave.

Voor slibachtige en vaste monsters:

1. Bij 105°C drogen tot 100% droge stof (alleen relevant voor de slibmonsters en mogelijk compost; vliegias is al droog).
2. Ontsluiten met koningswater, gemaakt met standaard zoutzuur en standaard salpeterzuur.
3. Destrueren met behulp van de multiwave.

Daarbij wordt standaard water gebruikt voor schoonmaak, spoelen, verdunnen en het maken van de ijklijn. In afwijking op LAM-076 wordt voor het aanmaken van de interne standaard additie oplossing ultrapuur water gebruikt. De monster worden met ICP- MS gemeten worden zonder inzet van de Collision Cell. Optioneel kunnen de monsters gemeten worden zowel met als zonder inzet van de Collision Cell.

Met dit meetprotocol is indicatief het gehalte van 63 elementen (waaronder metalen) gemeten in membraanconcentraat van Oasen, influent, effluent en ontwaterd slib van de rwzi Amersfoort en vliegias van HVC. De resultaten zijn hieronder weergegeven.

TABEL INDICATIE CONCENTRATIES IN DE HOOFDSTROMEN VAN DE WATERKETEN EN SLIB-EINDVERWERKING (KWR)<sup>1</sup>

Element	Membraan-concentraat (ppb)	Influent-residu (µg/gram)	Influent rwzi (ppb)	Effluent rwzi (ppb)	Slibafvoer (µg/gram)	Vliegas (µg/gram)
Li	21	1,3	5,2	9,1	7,0	27
Be	<0,20	0,08	<0,20	<0,20	0,50	1,7
B	88	<1,6	63	215	60	120
Na	202260	190	63020	92320	1595	7830
Mg	58480	690	5940	7010	12215	71800
Al	<10	2130	400	78	51575	54435
K	18350	230	19385	28820	4540	34220
Ca	327915	8655	35575	33775	54370	140190
Sc	8,2	0,8	2,3	2,2	5,0	11
Ti	15	75,3	25,2	3,5	435	5245
V	<1,0	<0,16	<1,0	<1,0	25	115
Cr	3,4	23,4	5,3	2,9	74	195
Mn	1545	47	76	63	695	3150
Fe	26740	4435	925	185	70720	188360
Co	0,94	1,6	0,5	0,88	7,3	32
Ni	6,1	34,7	7,1	5,4	50	160
Cu	1,3	10965	500	4,2	850	2460
Zn	<10	4320	445	19	2905	6445
Ga	<0,20	0,48	0,22	<0,20	6,9	11
Ge	2,6	0,4	0,4	0,30	4,3	7,9
As	0,42	1,45	<1,0	<1,0	10	89
Se	2,3	<1,6	<10	<10	6,9	1,8
Rb	6,7	2	17	23	9,8	62
Sr	1825	20	140	110	385	1135
Y	<0,20	0,89	0,26	<0,20	5,7	19
Zr	2,8	0,6	2,2	0,26	7,9	1,7
Nb	<1,0	<0,16	<1,0	<1,0	0,95	3,1
Mo	0,42	2,06	1,16	0,82	20	71
Ru	<0,20	<0,03	<0,20	<0,20	<0,02	0,03
Pd	0,57	0,05	<0,20	<0,20	0,58	1,8
Ag	1,2	2,30	<1,0	<1,0	7,6	15
Cd	<0,20	0,89	<0,20	<0,20	3,3	7,4
In	<0,20	0,38	<0,20	<0,20	0,49	0,63
Sn	<0,40	79,6	5,3	<0,40	137	150
Sb	<0,40	2,8	0,6	<0,40	8,0	15
Te	<1,0	<0,16	<1,0	<1,0	0,13	0,18
Cs	<0,20	0,15	0,24	0,22	0,81	4,1
Ba	430	64	37	3,4	495	2010
La	<0,20	2,48	0,60	<0,20	23	59
Ce	<0,20	3,3	0,8	<0,20	22	76
Pr	<0,20	0,36	<0,20	<0,20	2,4	8,0
Nd	<0,20	1,43	0,36	<0,20	9,7	30
Sm	<0,20	0,27	<0,20	<0,20	1,7	5,5
Eu	<0,20	0,07	<0,20	<0,20	0,49	1,7

<sup>1</sup> De resultaten zijn gebaseerd op analyse van één enkel (steek)monster.

Element	Membraan-concentraat (ppb)	Influent-residu (µg/gram)	Influent rwzi (ppb)	Effluent rwzi (ppb)	Slibafvoer (µg/gram)	Vliegas (µg/gram)
Gd	<0,20	0,28	<0,20	0,28	1,8	5,9
Tb	<0,20	0,04	<0,20	<0,20	0,24	0,74
Dy	<0,20	0,18	<0,20	<0,20	1,1	3,7
Ho	<0,20	<0,03	<0,20	<0,20	0,22	0,73
Er	<0,20	0,10	<0,20	<0,20	0,62	2,1
Tm	<0,20	<0,03	<0,20	<0,20	0,08	0,27
Yb	<0,20	0,08	<0,20	<0,20	0,52	1,7
Lu	<0,20	<0,03	<0,20	<0,20	0,07	0,27
Hf	1,9	0,4	1,6	0,56	0,27	<0,10
Ta	<0,40	<0,07	<0,40	<0,40	<0,04	<0,04
W	<0,40	0,38	<0,40	<0,40	3,0	13
Re	<0,20	<0,03	<0,20	<0,20	<0,02	<0,02
Os	<0,20	<0,03	<0,20	<0,20	<0,02	<0,02
Ir	<0,20	<0,03	<0,20	<0,20	0,04	<0,02
Pt	<0,20	<0,03	<0,20	<0,20	0,09	0,40
Tl	<0,20	<0,03	<0,20	<0,20	0,16	0,90
Pb	<0,20	400	26	<0,20	330	1145
Bi	<1,0	7,4	4,4	<1,0	74	135
Th	0,71	0,09	<0,20	<0,20	0,75	5,7
U	<0,20	0,21	<0,20	<0,20	2,2	13

Het onderzoek is mede gefinancierd uit de Toeslag voor Topconsortia voor Kennis en Innovatie (TKI's) van het ministerie van Economische Zaken.



# Inhoud

<b>1</b>	<b>Inleiding</b>	<b>9</b>
1.1	Aanleiding	9
1.2	Achtergrondinformatie metalen	10
1.3	Doel	12
1.4	Leeswijzer	12
<b>2</b>	<b>Methodeontwikkeling</b>	<b>13</b>
2.1	Inleiding	13
2.2	Materialen en methoden	15
2.3	Monstername voor verkennende metingen	18
<b>3</b>	<b>Resultaten methodeontwikkeling</b>	<b>21</b>
3.1	Inleiding	21
3.2	Monsterflessen	21
3.3	Water	22
3.4	Membraanfilter poriëgrootte van 0,45 µm	26
3.5	Grof filter	29
3.6	Interne standaard oplossing	30
3.7	Salpeterzuur	32
3.8	Zoutzuur	36
3.9	Koningswater	39
3.10	Multiwave	41
3.11	Collision Cell Technologie	45
<b>4</b>	<b>Ontwikkelde ICP-MS methode</b>	<b>49</b>
4.1	Meetprotocol	49
<b>5</b>	<b>Verkennende metingen</b>	<b>51</b>
5.1	Inleiding	51
5.2	Resultaten verkennende metingen	51
<b>6</b>	<b>Discussie</b>	<b>55</b>
<b>7</b>	<b>Conclusies en aanbevelingen</b>	<b>57</b>
<b>8</b>	<b>Referenties</b>	<b>59</b>
	<b>Bijlage I Elementen te analyseren met ICP-MS bij KWR</b>	<b>61</b>
	<b>Bijlage II Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)</b>	<b>63</b>
	ICP-MS	63
	HR-ICP-MS	63
	Collision/reaction cell	65



# 1 Inleiding

## 1.1 Aanleiding

De focus van waterzuivering schuift steeds meer naar het herwinnen van grondstoffen. Net als drinkwaterbedrijven en waterschappen richten ook de slib-eindverwerkers en afval energie centrales zich op het terugwinnen en nuttig hergebruiken van reststoffen. In de afvalwater- en slibketen wordt vooralsnog vooral geïnvesteerd in het terugwinnen van fosfaat.

Uit eerder onderzoek van KWR 'Terugwinnen zware metalen en zeldzame aardmetalen uit afvalwater en slib-eindverwerking' (KWR 2016.021) naar 46 kritieke en waardevolle metalen (Tabel 1-1) is gebleken dat er kansen zijn voor het terugwinnen van (schaarse) zware metalen en aardmetalen, waaronder koper, zink, goud en palladium. Verwijdering van metalen leidt tot verbetering van de waterkwaliteit, slibkwaliteit en asrest, en daarmee potentieel tot nieuwe afzetmogelijkheden.

Er is echter nog te veel onbekend over vracht en concentratie, in combinatie met speciatie (verschijningsvorm), van het metaal om de keuze voor een geschikte verwijdering- en/of terugwinningstechnologie op te baseren.

Een gestandaardiseerde en gevalideerde methode om tot betrouwbare vrachten van metalen voor diverse speciaties te komen ontbreekt. Fase 1 van dit project is daarom gestart met het ontwikkelen van een ICP-MS meetmethode en monstervoorbehandeling, die geschikt is voor de analyse van metalen in diverse matrices, namelijk in waterige fasen (RO membraanconcentraat, influent en effluent van een rioolwaterzuiveringsinrichting) en slibachtige fasen (zuiverings-slib en vliegias). Hierdoor zijn de resultaten van het meetprogramma voor de verschillende te onderzoeken stromen onderling vergelijkbaar en neemt de kwaliteit van de meetwaarden toe. Door gebruik te maken van inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) kan in een monster de gehele range aan metalen uit Tabel 1-1 bepaald worden.

Met behulp van de ontwikkelde methode van monstervoorbehandeling en analyse met ICP-MS wordt, als onderdeel van fase 1, onderzocht in welke concentratie en speciatie (opgelost, niet opgelost, deeltjes) de verschillende metalen voorkomen in verschillende stromen van de waterketen en slib-eindverwerking.

Deze informatie is essentieel om de effectiviteit en daarmee de potentie van diverse - nieuwe en nieuw toegepaste - technologieën voor het verwijderen en/of terugwinnen van meta(a)l(en) uit deze stro(o)m(en) te kunnen voorspellen en daarop de technologiekeuze voor fase 2 te baseren.

In fase 2 van het project wordt de effectiviteit van één of meerdere van deze technologieën op kleine schaal onderzocht en getest voor de verwijdering en/of terugwinning van de geselecteerd(e) meta(a)l(en) uit water ((bronnen voor) drinkwater, membraanconcentraat, influent en effluent van rioolwaterzuiveringsinrichtingen), afvalwaterzuiverings-slib en vliegias. Hierbij wordt ook aandacht besteed aan 1) de economische haalbaarheid, 2) het bepalen van potentiële alternatieve afzetroutes van communaal afvalwaterzuiverings-slib met een verlaagd gehalte aan zware metalen als koper en zink, 3) de afzetmogelijkheden van teruggewonnen (schaarse) zware metalen en (zeldzame) aardmetalen, en 4) de duurzaamheidsaspecten.

Het onderzoek, inclusief de ontwikkeling van de meetmethode, is mede gefinancierd uit de Toeslag voor Topconsortia voor Kennis en Innovatie (TKI's) van het ministerie van Economische Zaken.

## 1.2 Achtergrondinformatie metalen

Op rioolwaterzuiveringsinrichtingen (rwzi's) worden de (zware) metalen in het afvalwater voor gemiddeld zo'n 80% verwijderd door opname in het zuiveringsslib: de rest komt in het effluent terecht en wordt geloosd op oppervlaktewater (CBS, 2013 volgens KWR 2016.021). De opname van zware metalen in het zuiveringsslib heeft ertoe geleid dat in Nederland sinds het in werking treden van het BOOM in 1998 (Besluit kwaliteit en gebruik Overige Organische meststoffen) zuiveringsslib niet meer afgezet mag worden in de landbouw. Het BOOM richtte zich op arseen en de zware metalen: cadmium, chroom, koper, kwik, nikkel, lood en zink. De gebruiksregels uit BOOM zijn per 1 januari 2008 opgenomen in het Besluit gebruik meststoffen (Bgm). BOOM is met ingang van deze datum ingetrokken.

Naast de Bgm-stoffen bevat zuiveringsslib ook andere metalen, waaronder 'zeldzame aardmetalen'. Tot de groep van zeldzame aardmetalen worden de lanthaniden en de elementen scandium en yttrium gerekend. Lanthaniden zijn 3-waardige metalen die zich sterk aan sediment binden.

De stoffen in onderstaand kader bevinden zich volgens de Europese commissie in een 'kritieke staat': ze worden schaars (om economisch te winnen) of er ontstaat voor de Europese Unie een leveringsrisico.

---

List of critical raw materials at EU level (in alphabetical order): antimony, beryllium, cobalt, fluorspar, gallium, germanium, graphite, indium, magnesium, niobium, PGMs (Platinum Group Metals)<sup>1</sup>, Rare earths<sup>2</sup>, tantalum, tungsten

<sup>1</sup>: The Platinum Group Metals (PGMs) regroups platinum, palladium, iridium, rhodium, ruthenium and osmium.

<sup>2</sup>: Rare earths include yttrium, scandium, lanthanum and the so-called lanthanides (cerium, praseodymium, neodymium, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium and lutetium)

---

*Opmerking:* Aan deze lijst met elementen in kritieke staat, zijn in september 2017 drie elementen toegevoegd, namelijk: bismut, hafnium en vanadium (Europese commissie, 2017).

Naast genoemde zware metalen en zeldzame aardmetalen, bevat zuiveringsslib ook andere interessante en waardevolle stoffen en metalen, mogelijk in voldoende terugwinbare concentraties. Voorbeelden van grondstoffen die schaars worden - omdat de economisch winbare hoeveelheden klein zijn - zijn: goud, ijzer, koper, maar bijvoorbeeld ook lithium (gebruikt in onder andere batterijen en medicijnen), kobalt (belangrijk als katalysator in de chemische industrie), platina (voor de productie van kunstmest, explosieven en de raffinage van ruwe olie), erbium (voor langeafstand glasvezelkabels), neodymium en lanthaan (gebruikt voor elektrische auto's en windmolens) en tantaal (voor mobiele telefoons en laptops). Deze elementen zijn vaak maar moeilijk te vervangen of zijn slecht terug te winnen.

Tabel 1-1 bevat de 46 metalen welke potentieel interessant zijn voor verwijdering en/of terugwinning uit de (afval)waterketen en/of de slib-eindverwerking (KWR 2016.021). Tabel 1-2 bevat de aanvullingen op de lijst met elementen in kritieke staat van september 2017 (Europese commissie, 2017).

TABEL 1-1 ONDERZOCHE KRITEKE EN WAARDEVOLLE METALEN (KWR 2016.021)

	Metaal	Afkorting	Element nummer
1	Antimoon	Sb	51
2	Arseen	As	33
3	Beryllium	Be	4
4	Cadmium	Cd	48
5	Cerium	Ce	58
6	Chroom	Cr	24
7	Dysprosium	Dy	66
8	Erbium	Er	68
9	Europium	Eu	63
10	Gadolinium	Gd	64
11	Gallium	Ga	31
12	Germanium	Ge	32
13	<i>Goud</i> <sup>2</sup>	Au	79
14	Holmium	Ho	67
15	Indium	In	49
16	Iridium	Ir	77
17	Kobalt	Co	27
18	Koper	Cu	29
19	<i>Kwik</i> <sup>2</sup>	Hg	80
20	Lanthanium	La	57
21	Lithium	Li	3
22	Lood	Pb	82
23	Lutetium	Lu	71
24	Magnesium	Mg	12
25	Neodymium	Nd	60
26	Nikkel	Ni	28
27	Niobium	Nb	41
28	Osmium	Os	76
29	Palladium	Pd	46
30	Platinum	Pt	78
31	Praseodymium	Pr	59
32	<i>Promethium</i> <sup>2</sup>	Pm	61
33	Renium	Re	75
34	<i>Rhodium</i> <sup>2</sup>	Rh	45
35	Ruthenium	Ru	44
36	Samarium	Sm	62
37	Scandium	Sc	21
38	Tantalium	Ta	73
39	Terbium	Tb	65
40	Thulium	Tm	69
41	Tin	Sn	50
42	Wolfraam	W	74
43	Ytterbium	Yb	70
44	Yttrium	Y	39
45	Zilver	Ag	47
46	Zink	Zn	30

<sup>2</sup> Deze metalen worden niet mee geanalyseerd met de KWR ICP-MS scan (LAM-076) (zie paragraaf 2.1.1).

TABEL 1-2 AANVULLING OP LIJST MET ELEMENTEN IN KRITIEKE STAAT (EUROPESE COMMISSIE, 2017).

	Metaal	Afkorting	Element nummer
Nieuw	Bismut	Bi	83
Nieuw	Hafnium	Hf	72
Nieuw	Vanadium	V	23

### 1.3 Doel

Het doel van fase 1 van dit project is het verkrijgen van inzicht in de concentratie, enkele speciaties (opgelost, niet opgelost, deeltjes) en vracht van metalen in verschillende stromen van de waterketen en slib-eindverwerking.

Het doel van fase 1 kan onderverdeeld worden in:

1. Methodeontwikkeling voor de wijze van monstervoorbehandeling en analyse van metalen met de ICP-MS in verschillende speciaties (opgelost, niet opgelost en deeltjes) in monsters uit de waterketen en slib-eindverwerking. Dit om afwijkingen ten gevolge van de wijze van het nemen van de monsters, monstervoorbehandeling, gebruikte materialen en wijze van analyseren inzichtelijk te maken, te voorkomen of te beperken, dan wel er voor te kunnen corrigeren.
2. Verkennende metingen uitvoeren door toepassing van de ontwikkelde methode op praktijkmonsters. Dit om inzicht te krijgen in zowel de toepasbaarheid op monsters uit de praktijk, als de te verwachten concentraties in deze stromen en tegelijkertijd input te verkrijgen voor het meetprogramma ten behoeve van doel 3 (zie hieronder).
3. Het bepalen van de concentratie in combinatie met speciatie van metalen in vijf (hoofd)stromen uit de waterketen en slib-eindverwerking en enkele aanpalende stromen in een uitgebreid meetprogramma.

Onderhavig rapport behandelt de 2 eerstgenoemde doelen; de bevindingen en uitkomsten behorend bij doel 3 worden gepubliceerd in een separaat rapport.

### 1.4 Leeswijzer

Hoofdstuk 2 begint met een beschrijving van de beoogde methode voor het meten van metalen in monsters uit de waterketen en slib-eindverwerking. Vervolgens worden diverse parameters beschreven die invloed kunnen hebben op het betrouwbaar meten van lage concentraties metalen in monsters uit de waterketen en slib-eindverwerking.

In hoofdstuk 3 worden de resultaten gepresenteerd van het onderzoek naar de invloed van deze parameters op de achtergrond concentratie metalen, ten behoeve van een verdere ontwikkeling en optimalisatie van de methoden. Hoofdstuk 4 beschrijft het ontwikkelde meetprotocol.

Het ontwikkelde meetprotocol is toegepast op vijf stromen uit de waterketen en slib-eindverwerking, waarvan de resultaten zijn opgenomen in hoofdstuk 5.

Het rapport wordt afgerond met een discussie hoofdstuk over de resultaten (hoofdstuk 6) en de conclusies en aanbevelingen (hoofdstuk 7) die hierop gebaseerd zijn.

## 2 Methodeontwikkeling

### 2.1 Inleiding

De basis voor de methodeontwikkeling voor dit TKI project is het KWR-huisvoorschrift LAM-076 (De bepaling van 65 elementen in drinkwater en gedestruerd water met behulp van inductief gekoppeld plasma en massaspectrometrie (ICP-MS)) en KWR-huisvoorschrift LAM-059 (Monstervoorbewerking van watermonsters door destructie met behulp van microgolven).

Er is voor ICP-MS gekozen omdat hiermee in één monster (vrijwel) alle elementen uit Tabel 1-1 semi-kwantitatief gemeten kunnen worden. ICP-MS kan in eenzelfde run alle elementen uit Bijlage I bepalen, zowel voor de metalen die aanwezig zijn in hoge als ook in hele lage concentraties.

---

ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometer) is een koppeling van een inductief gekoppeld plasma (ICP) met een massaspectrometer (MS). Door het monster te ioniseren met de "inductively coupled plasma" kunnen de ionen daarna met een massaspectrometer gescheiden en gekwantificeerd worden. Daardoor wordt de bepaling mogelijk gemaakt van metalen en niet-metalen, met zeer grote gevoeligheid. Concentraties van  $10^{-12}$  gram per liter zijn mogelijk voor niet interveniërende isotopen met een lage achtergrondconcentratie.

---

In dit onderzoek is onderzocht of deze beide KWR-methoden, inclusief de hierin voorgeschreven voorzorgsmaatregelen om carry-over te beperken en de kwaliteitscontroles, toepasbaar zijn voor het meten van metalen in monsters uit de waterketen en slib-eindverwerking. Waar nodig is de methode verder ontwikkelt om te komen tot een protocol om zo betrouwbaar mogelijk lage concentraties metalen te meten in de monsters uit de waterketen en slib-eindverwerking.

#### 2.1.1 ICP-MS (LAM-076)

KWR-huisvoorschrift LAM-076 (zie tekstkader) beschrijft de bepaling van 65 elementen in water en destruat met behulp van inductief gekoppeld plasma en massaspectrometrie. De destruat zijn voorbehandelde watermonsters volgens LAM-059 (zie volgende paragraaf). De aantoonbaarheidsgrenzen staan vermeld in Bijlage I.

---

*Beginsel KWR-huisvoorschrift LAM-076:* De standaarden, watermonsters en destruat van waterige monsters ( $\text{pH} \leq 2$ ) worden verstoven en het hierbij ontstane aërosol wordt getransporteerd naar de plasmatoorts van de ICP-MS, waar de elementen worden geatomiseerd en geïoniseerd. De ontstane (veelal éénwaardige) ionen worden door middel van een hoog vacuüm in de quadropool van de massaspectrometer gebracht, waar scheiding van de ionen plaats vindt naar hun massa/ladingverhouding ( $m/z$ ). Het aantal gedetecteerde ionen is een maat voor de concentratie van het te bepalen element in de monsteroplossing. De kwantificering wordt uitgevoerd met een externe calibratiecurve. De concentraties van de monsters zijn gebaseerd op het gemiddelde van 3 metingen van het monster.

---

Voor een nadere omschrijving van ICP-MS wordt verwezen naar Bijlage II.

De elementen die met de ICP-MS gemeten worden volgens LAM-076 (Bijlage I) komt voor 42 elementen overeen met de lijst met waardevolle en kritieke metalen uit Tabel 1-1. Uit de lijst met waardevolle en kritieke metalen worden alleen rhodium, promethium, goud en kwik niet mee geanalyseerd met de ICP-MS scan volgens LAM-076.

De reden hiervoor is:

- Rhodium is een zeldzaam metaal en wordt bij KWR als interne standaard gebruikt.
- Promethium is niet aanwezig in de standaard.
- Goud kan wel met de ICP-MS bepaald worden, maar dat vergt een gescheiden run.
- Kwik kan in de monsters bepaald worden conform NEN 6445 met AAS.

In het voorschrift zijn voorzorgsmaatregelen opgenomen om carry-over effecten te beperken en kwaliteitscontroles te verrichten. Naast blanco bepalingen (procedureblanco) per meetserie wordt hierbij onder andere ook gebruik gemaakt van referentiestandaarden voor de kalibratiecurve. Van het monster wordt een verdunningsreeks gemaakt om zowel hoge als (hele) lage concentraties betrouwbaar te kunnen meten.

### 2.1.2 Monstervoorbewerking (LAM-059)

KWR-huisvoorschrift LAM-059 (Monstervoorbewerking van watermonsters door destructie met behulp van microgolven) is als basis gebruikt voor de monstervoorbewerking. De monsters worden gedestruëerd met salpeterzuur bij een bepaalde temperatuur met behulp van een gesloten destructiesysteem (multiwave). Destructie met salpeterzuur is geen "harde" ontsluiting. Niet alle elementen worden hierbij volledig vrijgemaakt. Het voorschrift LAM-059 is van toepassing op alle soorten water met een maximale hoeveelheid vaste stoffen in suspensie van 20 g/l en een concentratie totaal organisch koolstof (TOC), uitgedrukt in koolstof, kleiner dan 5 g/l.

#### Controles:

*Blanco destructie:* Per reeks monster die gedestruëerd worden, wordt er een blanco destructie meegenomen. In plaats van het volume monster, wordt ultrapuur water (in dit rapport 'standaard water' genoemd) genomen. Met de blanco destructie wordt gecontroleerd op de zuiverheid van het zuur en eventuele andere contaminaties. Alle monster, inclusief het gecertificeerde referentiemateriaal, worden voor destructie gecorrigeerd als deze de aantoonbaarheidsgrens overschrijdt.

*Performance van apparatuur:* Per reeks monsters die gedestruëerd worden, wordt een gecertificeerd referentiemateriaal meegenomen. Het referentiemateriaal (BCR 143R) bestaat uit gedroogd slib en de volgende elementen zijn hierin aanwezig: cadmium, chroom, ijzer, lood, mangaan, nikkel en zink. De recovery van de elementen van het referentiemonster worden bijgehouden in een Shewhart regelkaart (controle kaart).

### 2.1.3 Methodeontwikkeling

De toepasbaarheid van beide KWR-methoden op matrices uit de waterketen en slib-eindverwerking wordt onderzocht en waar nodig geoptimaliseerd. Het doel hiervan is om een zo goed mogelijke blanco bepaling te creëren, om uiteindelijk zo laag mogelijke concentraties metalen betrouwbaar te kunnen meten. Er zijn diverse parameters onderzocht die invloed kunnen hebben op de achtergrond concentratie metalen.



De destructie met salpeterzuur is geen “harde” ontsluiting en zal dus niet alle elementen volledig vrijmaken. Er is onderzocht of andere (“hardere”) vormen van ontsluiting nodig zijn en kunnen worden toegepast voor de matrices uit de waterketen en slib-eindverwerking.

De resultaten van deze methodeontwikkeling worden beschreven in dit rapport.

## 2.2 Materialen en methoden

### 2.2.1 Monsterflessen

Om monsters uit de waterketen en slib-eindverwerking te verzamelen, als transportmedium tussen de bemonsterlocatie en het laboratorium en tijdelijk in te bewaren, zijn monsterflessen nodig. Standaard monsterflessen zijn veelal van glas. Het is bekend dat metalen kunnen adsorberen aan glaswerk, maar ook kunnen uitlogen. Plastic monsterflessen (PE, HDPE, PP) kennen dit probleem veel minder.

Voor het praktijkonderzoek – waarbij verwacht wordt lage concentraties metalen te vinden – is gekozen voor plastic monsterflessen gemaakt van polyethyleen (PE). Voor de waterige monsters zijn 1 liter monsterflessen van HDPE (Kautex Texton) gebruikt en voor de slibachtige monsters 1 liter HDPE flessen met een PP dop (Identipack). Het vliegas is verzameld in (vierkante) potten van HDPE met een HDPE dop met foam inlaag met een inhoud van 1 liter (Identipack).

Om het risico op verstoring van de metingen te voorkomen zijn de (nieuwe) monsterflessen vooraf gespoeld met 10% (m/m) salpeterzuur en vervolgens gedroogd, alvorens deze te verzenden naar de monsterlocaties om te (laten) vullen.

Deze werkwijze van het vooraf spoelen met zuur leidt tot meer werk, meer kosten en een verhoogd verbruik van chemicaliën. Daarom is bij de methodeontwikkeling ook vastgesteld of het vooraf spoelen van de monsterflessen noodzakelijk is voor representatieve analysesresultaten.

### 2.2.2 Water

Bij de methodeontwikkeling wordt water voor diverse doeleinden gebruikt. Naast het reinigen van hulpmiddelen en apparatuur, wordt water ook ingezet om verdunningsreeksen te maken, om de interne standaard oplossing mee aan te maken en als referentie (blanco). Om mogelijke beïnvloeding van de analysesresultaten ten gevolge van het gebruik van water te beperken, wordt onderzocht welke van de volgende kwaliteiten water geschikt is voor het onderzoek:

- Standaard water (Ultrapuur water,  $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ , geproduceerd bij KWR met een waterzuiveringsstelsel van Veolia Water Technologies).
- Metaal arm water (Water - Trace select, for trace analysis (Honeywell)).
- Ultrapuur water (Water – ACS reagent, for ultratrace analysis (Sigma Aldrich)).

### 2.2.3 Destructie

Metalen hechten zich veelal aan deeltjes. Om de totale hoeveelheid aanwezige metalen te kunnen bepalen, moeten de metalen ontsloten worden. Voor ontsluiting en destructie worden veelal (sterke) zuren toegepast, vaak in de vorm van koningswater. Koningswater is een mengsel van geconcentreerd zoutzuur en geconcentreerd salpeterzuur in de verhouding 3 : 1. Inzet van een multiwave kan de destructie versterken. Ontsluiting is eveneens nodig om onderscheid te kunnen maken in metalen opgelost in de vloeistof dan wel gebonden aan

deeltjes. Het gedoseerde zuur zorgt er tevens voor dat de metalen in oplossing blijven en zodoende geanalyseerd kunnen worden.

### 2.2.3.1 Salpeterzuur

Omdat salpeterzuur (sporen)elementen metalen bevat, is het voor dit onderzoek relevant om te bepalen welke kwaliteit salpeterzuur nodig is om een zo puur mogelijke waarde van het monster te verkrijgen na correctie voor de blanco meting. De volgende kwaliteiten zijn onderzocht:

- Standaard salpeterzuur (Suprapur, 65% (Merck)).
- Metaal arm salpeterzuur (TraceSELECT, 70% purified by redistillation > 99,999% trace basis metals basis (Sigma Aldrich)).
- Ultrapuur salpeterzuur (TraceSELECT Ultra, for ultratrace analysis (Honeywell)).

### 2.2.3.2 Zoutzuur

Net als salpeterzuur wordt zoutzuur ingezet bij de ontsluiting. Essentieel voor het onderzoek is om vast te stellen in welke mate zoutzuur (sporen)elementen metalen bevat. Om zo laag mogelijke concentraties metalen betrouwbaar te kunnen meten, is een lage achtergrond concentratie metalen belangrijk. De volgende kwaliteiten zoutzuur zijn onderzocht:

- Standaard zoutzuur (Suprapur, 30% (Merck)).
- Metaal arm zoutzuur (TraceSELECT, 37%, 99,999% trace metals basis (Sigma Aldrich)).
- Ultrapuur zoutzuur (TraceSELECT Ultra, 30-35% , for ultratrace analysis (Honeywell)).

### 2.2.3.3 Multiwave

Het gebruik van zuren als salpeterzuur en zoutzuur is een mildere vorm van ontsluiting dan destructie met behulp van een multiwave (microgolven). Om de meerwaarde van de inzet van een multiwave - naast ontsluiting met behulp van (een combinatie van) zuren - te bepalen op het gehalte metalen in de te onderzoeken stromen, worden de volgende stromen onderzocht:

- Membraanconcentraat Oasen, met en zonder destructie met de multiwave.
- Influent van de rwzi Amersfoort ontsloten met koningswater, met en zonder destructie met de multiwave.
- Effluent van de rwzi Amersfoort ontsloten met koningswater, met en zonder destructie met de multiwave.
- Ontwaterd slib van de rwzi Amersfoort, gedroogd en ontsloten met koningswater, met en zonder destructie met de multiwave.
- Vliegias HVC ontsloten met koningswater, met en zonder destructie met de multiwave.

Er is gebruik gemaakt van een gesloten destructiesysteem, de Multiwave Eco (Anton Paar) volgens LAM-059.

### 2.2.4 Membraanfilter poriegrootte van 0,45 µm

Om met de ICP-MS te kunnen meten moet conform LAM-076 een monster voor injectie een membraanfilter met een poriegrootte van 0,45 µm passeren. Dit om te voorkomen dat (grotere) deeltjes de autosampler van de ICP-MS zouden kunnen verstoppelen. Hiervoor wordt een wegwerpfilter van Ø 25 mm gebruikt van gegeneerde cellulose met een poriegrootte van 0,45 µm (Whatman, Spartan 30/B, Bruinrand), in een PE behuizing.

Dit filter zou mogelijk zowel metalen kunnen bevatten en afgeven (uitlogen), dan wel opnemen (adsorberen). Om vast te stellen of het membraanfilter van invloed is op de

meetresultaten wordt onderzocht of het gehalte elementen wijzigt als een monster eenzelfde (ten opzichte van het reguliere meetprotocol 'extra') membraanfilter passeert. Dit wordt onderzocht met (standaard) water, koningswater en effluent van de rwzi Amersfoort.

### 2.2.5 Grof filter

Om onderscheid te kunnen maken in de speciatie opgelost (en colloïdaal) versus niet opgelost wordt het monster gefiltreerd. Hiervoor wordt een papieren (cellulose) filter gebruikt met een poriegrootte van 12 - 25  $\mu\text{m}$  (Whatman 589/1 rondfilter  $\varnothing$  110 mm ashless zwartband). Om vast te stellen of het gebruik van dit type filter de meting van de metalen beïnvloedt, wordt dit onderzocht met (standaard) water, koningswater en effluent van de rwzi Amersfoort.

### 2.2.6 Interne standaard oplossing

Om te kunnen bepalen of het plasma van de ICP-MS niet overbeladen is en daarmee onterecht lage waarden registreert en om de gemeten waarden te kunnen omrekenen naar concentraties behoort additie van een interne standaard oplossing tot het reguliere meetprotocol van LAM-076. Aan de vloeistofstroom van het monster wordt constant online interne standaard oplossing toegevoegd in een verhouding van circa 1:1. De interne standaard oplossing bevat 20  $\mu\text{g/l}$  rhodium.

Mogelijk bevat de interne standaard oplossing naast rhodium ook (sporen)elementen van andere metalen. Een verhoging van de achtergrond concentratie metalen verkleint de betrouwbaarheid van de metingen, bij het zo laag mogelijke meten van de concentraties metalen in de monsters.

De onderstaande varianten zijn onderzocht:

- Interne standaard oplossing KWR, bereid met standaard water, online additie.
- Extra hoge dosis interne standaard oplossing, bereid met standaard water, geanalyseerd als monster.
- Interne standaard oplossing geanalyseerd als monster, bereid met ultrapuur water.

### 2.2.7 Collision Cell Technology

Om interferentie bij het gebruik van een ICP-MS te beperken, kan een module met Collision Cell Technology ingeschakeld worden (zie ook Bijlage II). Het inschakelen van Collision Cell Technology (CCT) betekent dat elementen met een molmassa in de range van 40 - 80 M in een aparte run met de ICP-MS worden gemeten. De kwaliteit van de output voor deze range zou daardoor moeten toenemen.

---

De CCT (Collision Cell Technology) zorgt ervoor dat de metalen, vrij van poly atomische interferentie gemeten kunnen worden. Met andere woorden wil dit zeggen dat de mogelijkheid tot het vals positief rapporteren van concentraties tot het minimum wordt gereduceerd. De CCT bevindt zich in de ICP-MS net voor de quadropool en is gevuld met een gasmengsel van 7% waterstof in helium. Er vinden 4 interacties in de CCT plaats die ervoor zorgen dat de poly atomische interferenties niet of nauwelijks de detector bereiken.

1. Botsingen: Een Ar-Ar interferent zal botsen met het gas en zal opsplitsen in 2 losse argon atomen. In dit geval zal er geen interferentie meer plaatsvinden bij  $m/z$  80.
-

- 
2. Chemische reactie: Een Ar-Ar interferent reageert met een waterstof atoom tot de vorming van een Ar atoom en een ArH atoom. Dit reduceert wederom de interferentie op m/z 80. De interferentie op m/z 41 (ArH) zal nog wel aanwezig zijn, maar deze beïnvloedt op geen enkele wijze de prestatie van de ICP-MS. Alleen K heeft een isotoop op m/z 41, maar deze heeft een abundantie van circa 7% en zal dus altijd op een andere isotoop geanalyseerd worden.
  3. Overbrengen van lading: Een positief geladen Ar-Ar interferent zal door een botsing met een waterstof atoom daaraan zijn lading overdragen. Hierdoor is de Ar-Ar interferent niet meer geladen en zal de detector niet meer kunnen bereiken. Het waterstof ion met m/z 2 ligt beneden de detectie mogelijkheid van de detector, waardoor deze geen interferentie kan veroorzaken.
  4. Vertraging door botsingen: Een Ar-Ar ion heeft een grotere diameter dan het element waarbij hij interferentie vertoont. Hierdoor zullen er meer botsingen met het Ar-Ar ion plaatsvinden, waardoor de kinetische energie drastisch zal verminderen. De massaspectrometer kan zo ingesteld worden dat ionen met een lage kinetische energie de detector niet zullen bereiken.
- 

Om de meerwaarde van de inzet van de Collision Cell Technology voor de range elementen tussen de 40 en 80 M in de te onderzoeken stromen vast te stellen, wordt de achtergrond concentratie gemeten in de volgende varianten:

- Metaal arm zoutzuur
- Ultrapuur water met ultrapuur salpeterzuur
- Ultrapuur water met ultrapuur zoutzuur
- Ultrapuur water met ultrapuur salpeterzuur en ultrapuur zoutzuur
- Influent van de rwzi Amersfoort ontsloten met koningswater gemaakt met (metaal arm zoutzuur en ultrapuur salpeterzuur )

### 2.3 Monsternamen voor verkennende metingen

De ontwikkelde ICP-MS methode- en de voorbehandelingsmethode (zie Hoofdstuk 4 voor de beschrijving van de definitieve methoden) zijn toegepast op monsters van (schoon)water en enkele stromen uit de afvalwaterketen en de slib-eindverwerking. Er zijn metingen verricht aan de volgende monsterstromen:

- Membraanconcentraat van de reverse osmose proefinstallatie in Kamerik van drinkwaterbedrijf Oasen.  
Van het membraanconcentraat van de proefinstallatie is op 14 september 2016 een steekmonster genomen door de HDPE monsterflessen te vullen vanuit de aanwezige monsterkraan voor deze stroom. Het betreft het concentraat van de derde reverse osmose trap van de installatie.
- Influent en effluent van de rioolwaterzuiveringsinrichting (rwzi) Amersfoort in beheer bij Waterschap Vallei en Veluwe.  
Van het influent en effluent van rwzi Amersfoort is op 13 september 2016 een steekmonster genomen. Om de HDPE monsterflessen met effluent te kunnen vullen, is gebruik gemaakt van een plastic maatbeker bevestigd aan een lange steel van roestvrijstaal. Omdat deze materialen al lange tijd voor monsternamen worden gebruikt, is de verwachting dat deze hulpmiddelen niet voor introductie van metalen in het

monster zullen zorgen. Het influent monster is op dezelfde dag genomen bij de aanvoervijzel, door – na doorspoelen – van een monsternamekraantje rechtstreeks een HDPE monsterfles te vullen.

- Ingedikt, vergist en ontwaterd zuiveringsslib van de rwzi Amersfoort.  
Voor monstername van het ontwaterde slib – zoals dat naar de eindverwerker afgevoerd wordt – is, na doorspoelen van een monsterkraantje, bij de afloop van de centrifuge rechtstreeks de HDPE monsterfles met PP dop gevuld.
- Vliegas van energie- en afvalnutsbedrijf HVC.  
Het monster van de vliegas is verkregen door uit het week-mengmonster van HVC van week 36 in 2016 een HDPE literfles met HDPE dop met foam inlaag te vullen en deze beschikbaar te stellen.



FIGUUR 2-1 MONSTERFLESSEN VERKENNENDE METINGEN (KWR)

De monsters zijn bewaard in de periode tussen monsternamen en analyse conform NEN 5667-3 en voor de vaste monster conform NEN 18512.



## 3 Resultaten methodeontwikkeling

### 3.1 Inleiding

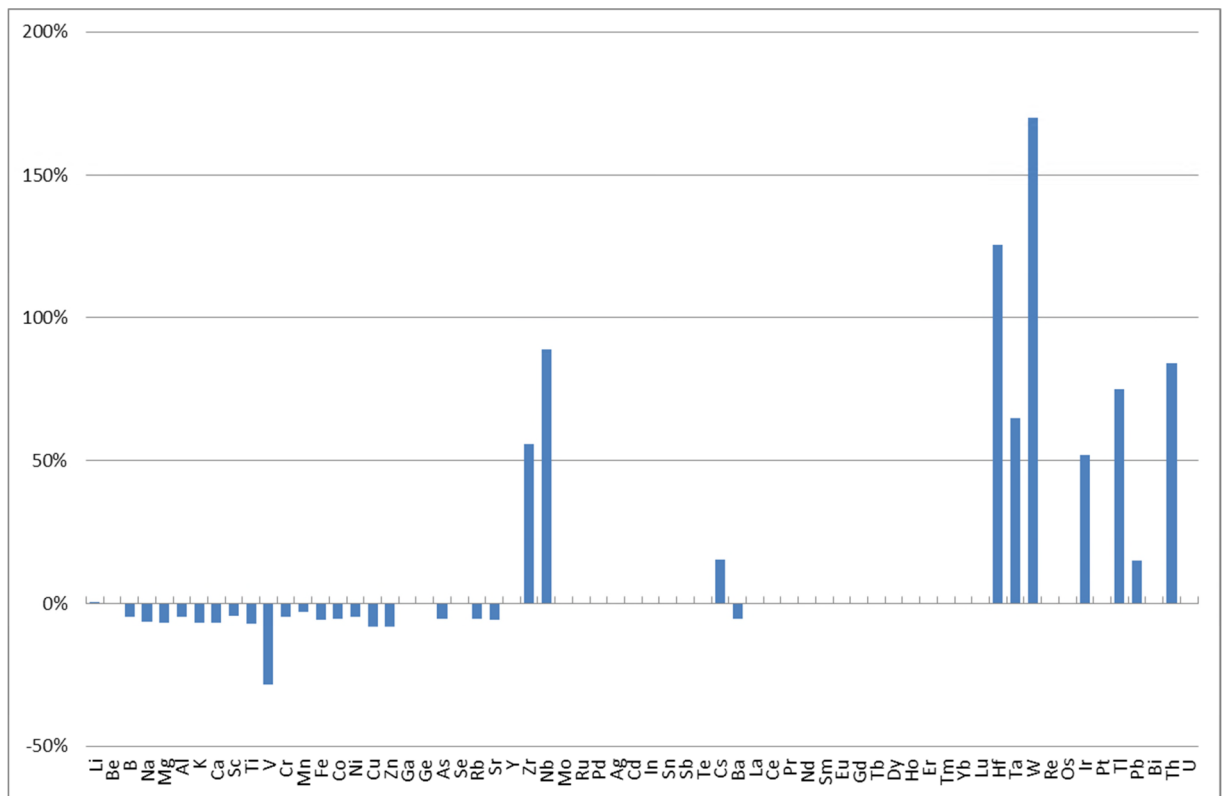
In dit hoofdstuk worden de resultaten gepresenteerd van het onderzoek naar een verdere ontwikkeling en optimalisatie van LAM-076 en LAM-059 voor het zo betrouwbaar mogelijk meten van lage concentraties metalen in de monsters uit de waterketen en slib-eindverwerking.

De resultaten van het onderzoek naar diverse parameters die invloed kunnen hebben op de achtergrond concentratie metalen worden per parameter gepresenteerd. Bij de beoordeling per element zijn meetresultaten onder de 200 counts buiten beschouwing gelaten. Dit omdat de gevalideerde rapportagegrenzen over het algemeen (veel) hogere counts geven. Bij dergelijke lage counts zou de fout significant kunnen zijn en dat kan leiden tot foutieve conclusies. Om deze reden zijn procentuele verschillen van minder dan 200 counts ook in de (grafische) dataverwerking buiten beschouwing gelaten.

### 3.2 Monsterflessen

Zoals beschreven in paragraaf 2.2.1 zijn als vergelijk monsters verzameld en bewaard in een niet voorgespoelde monsterfles en een met salpeterzuur voorgespoelde monsterfles. Als monstermateriaal is effluent van de rwzi Amersfoort gebruikt.

De verschillen in het gemeten gehalte metalen zijn weergegeven in Figuur 3-1.



FIGUUR 3-1 PROCENTUEEL VERSCHIL (OP BASIS VAN COUNTS) IN GEHALTE ELEMENTEN TUSSEN EEN NIET GESPOELDE MONSTERFLES MET EFFLUENT VAN DE RWZI AMERSFOORT EN EEN VOORAF MET ZUUR GESPOELDE MONSTERFLES, UITGEDRUKT ALS PERCENTAGE TEN OPZICHTE VAN HET GEHALTE IN DE NIET GESPOELDE FLES.

## DISCUSSIE

Uit Figuur 3-1 blijkt dat het vooraf spoelen van de plastic monsterflessen er toe leidt dat voor een groot aantal elementen het gehalte niet of nauwelijks wijzigt. Voor enkele elementen wordt een toename van het gehalte gevonden van meer dan 100% als gevolg van het voorspoelen met salpeterzuur. Dit betreft hafnium (Hf) en wolfram (W) waarvan het effluent uit de ongespoelde monsterfles 1.961 counts respectievelijk 1.693 counts bevat.

## CONCLUSIE

Het vooraf spoelen van de monsterflessen met salpeterzuur is bij het gebruik van (nieuwe) plastic monsterflessen niet nodig en leidt zelfs tot het meten van verhoogde gehalten voor enkele elementen.

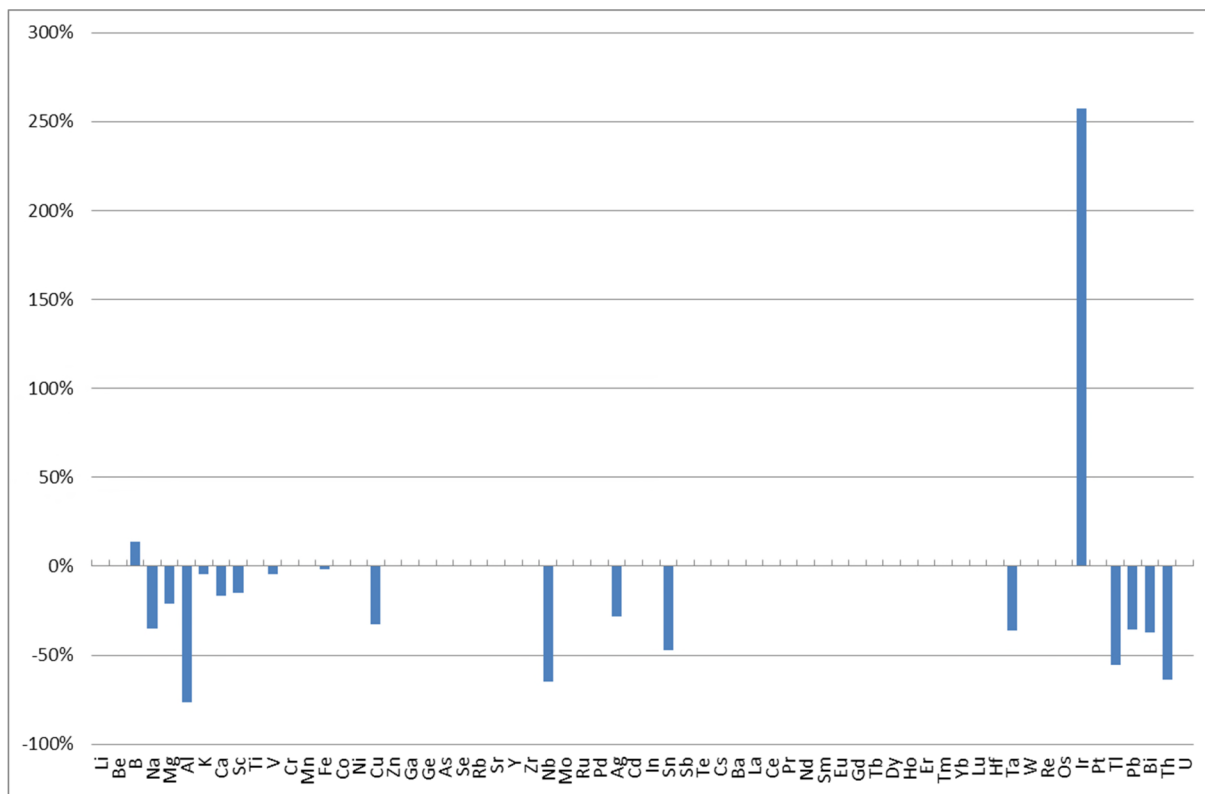
### 3.3 Water

Er zijn 3 kwaliteiten water onderzocht om vast te stellen welke kwaliteit water het meest geschikt is om mee te reinigen, verdunningsreeksen mee te maken en als blanco (zie ook paragraaf 2.2.2), namelijk:

- Standaard water (Ultrapuur water, 18,2 M $\Omega$ \*cm, geproduceerd bij KWR met een waterzuiveringsstelsel van Veolia Water Technologies).
- Metaal arm water (Water - Trace select, for trace analysis (Honeywell)).
- Ultrapuur water (Water - ACS reagent, for ultratrace analysis (Sigma Aldrich)).

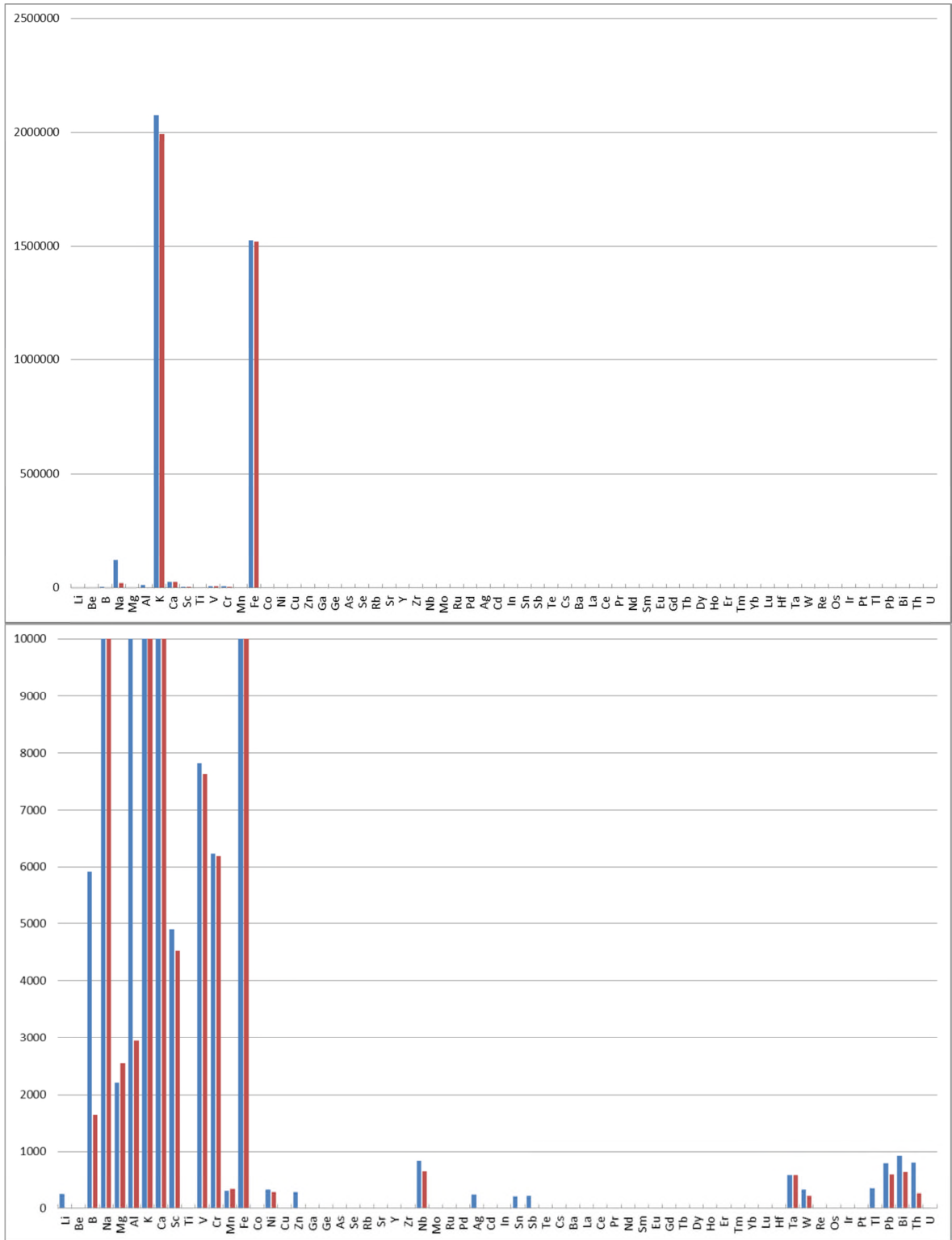


In Figuur 3-2 is als voorbeeld een vergelijk weergegeven tussen het gehalte elementen gemeten in standaard water (de referentie) en metaal arm water.

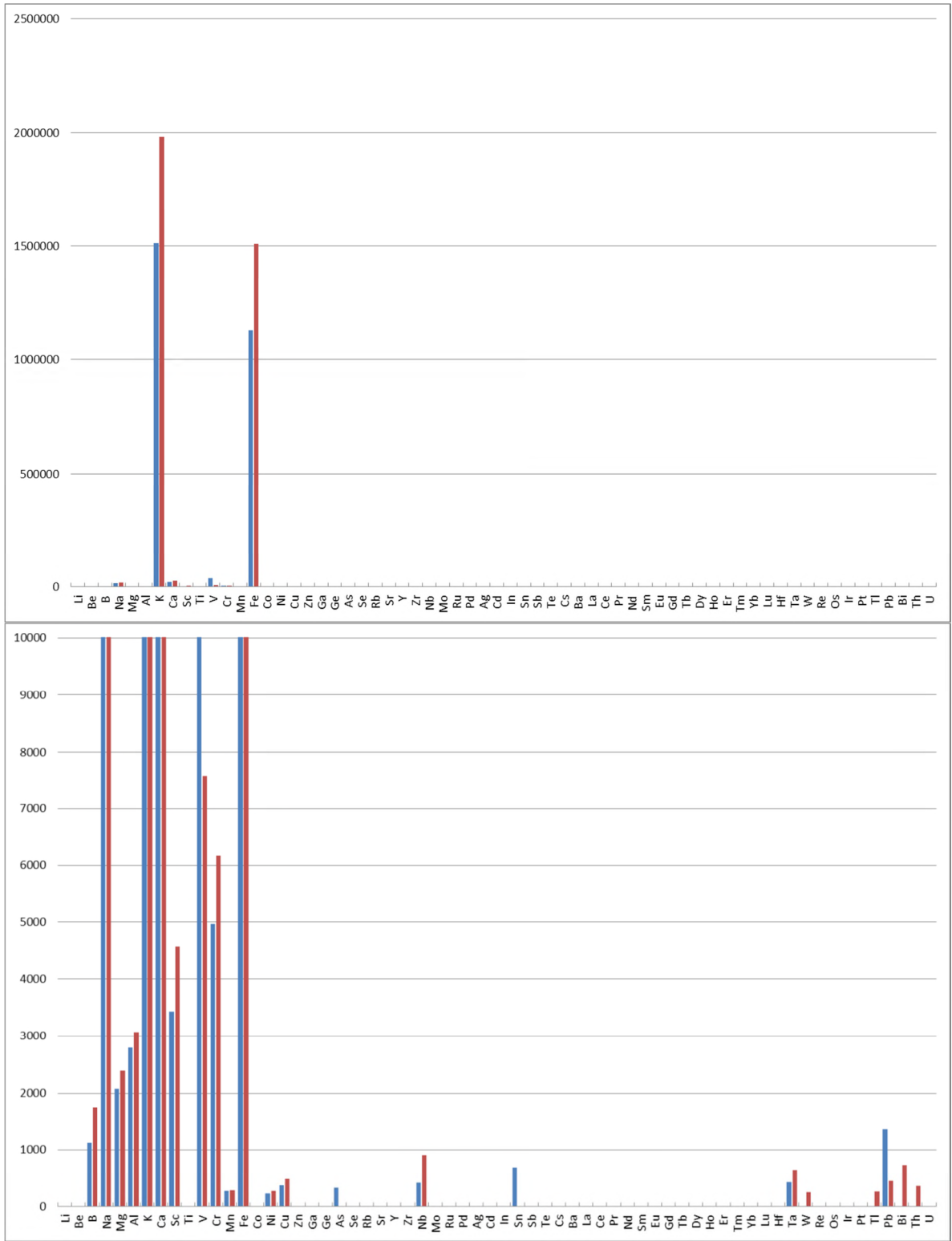


FIGUUR 3-2 PROCENTUEEL VERSCHIL (OP BASIS VAN COUNTS) IN GEHALTE ELEMENTEN TUSSEN STANDAARD WATER (REFERENTIE) EN METAAL ARM WATER, UITGEDRUKT ALS PERCENTAGE TEN OPZICHTE VAN HET GEHALTE IN STANDAARD WATER.

Er is geen direct vergelijk gemaakt tussen het gebruik van standaard water en ultrapuur water. Wel zijn resultaten beschikbaar van een vergelijk tussen het gebruik van standaard water en ultrapuur water, beide zowel met additie van ultrapuur salpeterzuur als ook met standaard salpeterzuur. Deze resultaten zijn opgenomen in de volgende figuren.



FIGUUR 3-3 GEHALTE ELEMENTEN (IN COUNTS) IN STANDAARD WATER [BLAUW] EN ULTRAPUUR WATER [ROOD], MET ADDITIE VAN STANDAARD SALPETERZUUR. DE ONDERSTE GRAFIEK IS IDENTIEK MAAR AFGETOPT OP EEN MAXIMALE WAARDE VAN 10.000 COUNTS.



FIGUUR 3-4 GEHALTE ELEMENTEN (IN COUNTS) IN STANDAARD WATER [BLAUW] EN ULTRAPUUR WATER [ROOD], MET ADDITIE VAN ULTRAPUUR SALPETERZUUR. DE ONDERSTE GRAFIEK IS IDENTIEK, MAAR AFGETOPT OP EEN MAXIMALE WAARDE VAN 10.000 COUNTS.

## DISCUSSIE

Uit de analyseresultaten waarop Figuur 3-2 is gebaseerd blijkt dat de kwaliteit van het standaard water van uitstekende kwaliteit is voor wat betreft de gemeten elementen. Het gebruik van metaal arm water leidt voor een tweetal elementen tot hogere waarden (iridium (Ir) en in veel mindere mate borium (B)) en frequenter tot lagere meetwaarden - meer dan 50% lager zijn aluminium (Al), neodymium (Nb), thallium (Tl) en thorium (Th) - ten opzichte van standaard water. Het gebruik van metaal arm water heeft daarmee geen meerwaarde.

Uit Figuur 3-3 blijkt dat de verschillen in counts (bij > 200 counts) tussen beide kwaliteiten water met dezelfde additie beperkt zijn, met ultrapuur water in het voordeel. Met name voor borium (B) is een aanmerkelijk verschil zichtbaar in deze figuur. Het verschil bedraagt in relatieve zin min 72% en daarmee is borium na natrium (Na) met min 83% en aluminium (Al) met min 79% het element met het grootste procentuele verschil.

De verschillen tussen standaard water en ultrapuur water met eenzelfde additie zijn in Figuur 3-4 groter dan in Figuur 3-3. Uit Figuur 3-4 blijkt dat het gehalte elementen in ultrapuur water regelmatig hoger en enkele keren lager is dan in standaard water met dezelfde additie (van ultrapuur salpeterzuur). In relatieve zin variëren de verschillen tussen standaard water en ultrapuur water tussen de min 80% voor vanadium (V) en plus 119% voor neodymium (Nb).

Er kan gesteld worden dat het gebruik van metaal arm water noch ultrapuur water leidt tot betere resultaten ten opzichte van het gebruik van standaard water bij de methodeontwikkeling in dit onderzoek, en kostenverhogend werkt.

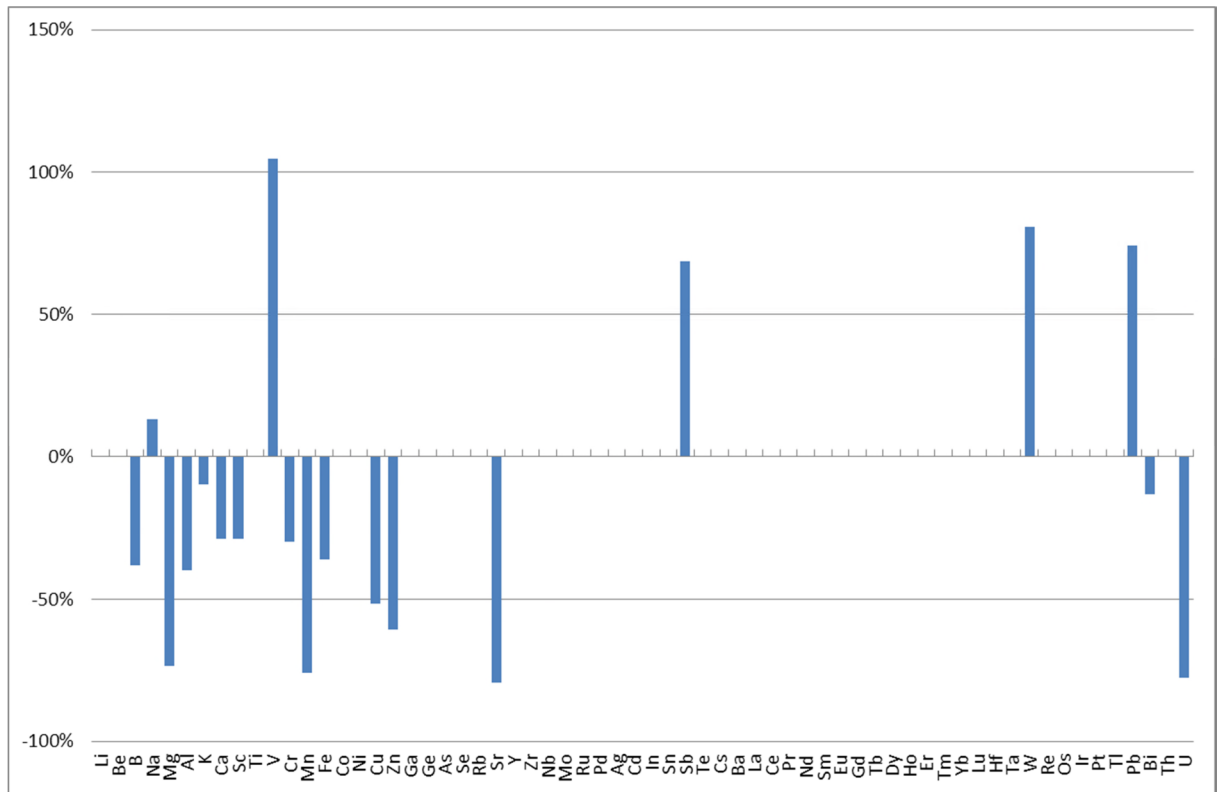
## CONCLUSIE

Het standaard water is van een uitstekende kwaliteit en heeft de voorkeur - boven metaal arm water - als verdunningswater, blanco en om mee te reinigen. Het gebruik van ultrapuur water beïnvloedt de resultaten meer en heeft voor de methodeontwikkeling geen meerwaarde aangetoond en werkt kostenverhogend.

### 3.4 Membraanfilter poriegrootte van 0,45 µm

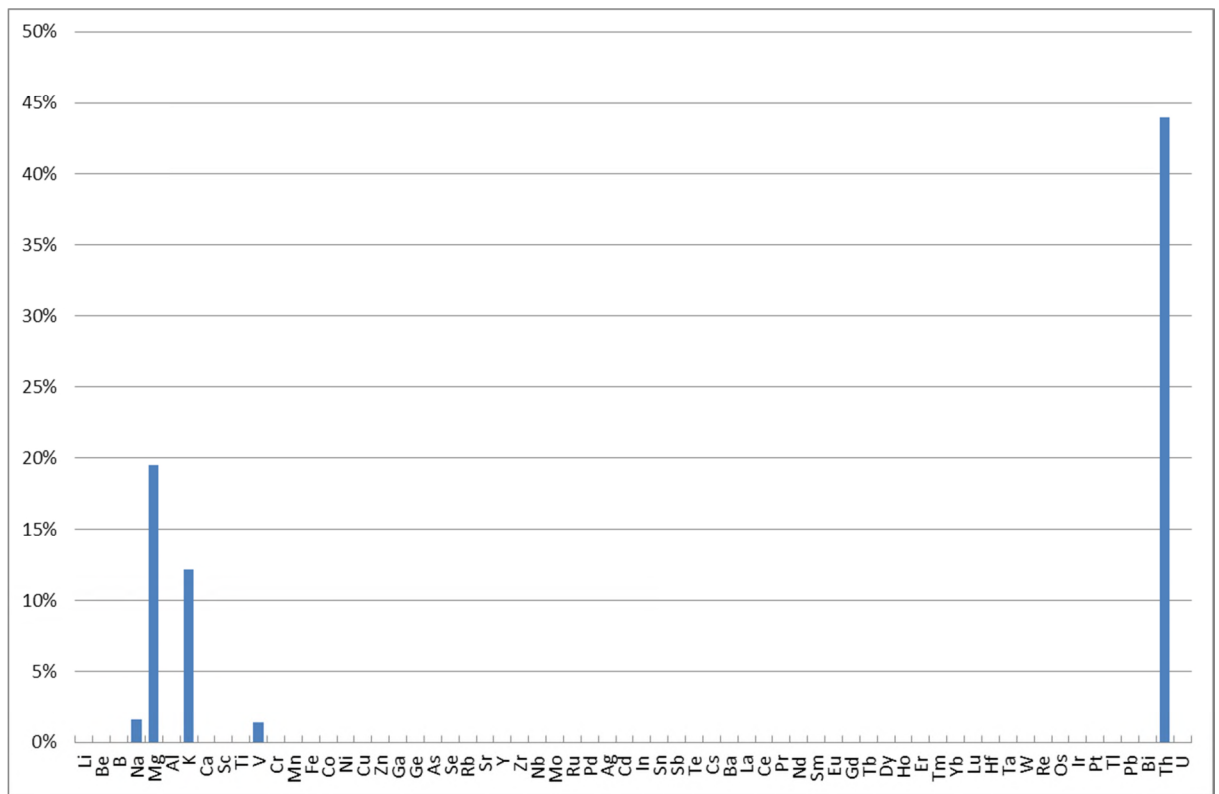
Om verstoppingen in de autosampler van de ICP-MS te voorkomen, passeert een monster voor injectie altijd een membraanfilter met een poriegrootte van 0,45 µm. Het gebruik van dit filter leidt mogelijk tot uitloging, dan wel adsorptie van metalen. In het meetprotocol wordt ook altijd een blanco bepaling gedaan. Voor adsorptie of uitloging van het membraanfilter in de blanco bepaling wordt daarmee gecorrigeerd.

In Figuur 3-10 is een vergelijking gemaakt tussen standaard water dat conform het reguliere meetprotocol voor injectie een 0,45 µm membraanfilter is gepasseerd (blanco) en standaard water na passage van een tweede (ten opzichte van het reguliere meetprotocol 'extra') 0,45 µm membraanfilter voor injectie.



FIGUUR 3-5 PROCENTUEEL VERSCHIL (OP BASIS VAN COUNTS) IN GEHALTE ELEMENTEN IN STANDAARD WATER (BLANCO) EN STANDAARD WATER NA FILTRATIE MET EEN TWEDE 0,45 µM FILTER, UITGEDRUKT ALS PERCENTAGE TEN OPZICHT VAN HET GEHALTE IN STANDAARD WATER.

Om te onderzoeken of het gebruik van zuur van invloed is op de uitloging van het membraanfilter is een vergelijk gemaakt tussen een blanco bestaande uit standaard water aangezuurd met 90 ml/l metaal arm zoutzuur en 30 ml/l metaal arm salpeterzuur (=metaal arm koningswater) en een monster standaard water waar metaal arm koningswater aan toegevoegd is, na passage van een tweede 0,45 µm membraanfilter.



FIGUUR 3-6 PROCENTUEEL VERSCHIL (OP BASIS VAN COUNTS) IN GEHALTE ELEMENTEN IN STANDAARD WATER AANGEZUURD MET METAAL ARM KONINGSWATER ZONDER (BLANCO) EN NA FILTRATIE MET EEN TWEEDE 0,45 µM FILTER, UITGEDRUKT ALS PERCENTAGE TEN OPZICHTE VAN HET GEMETEN GEHALTE IN DE BLANCO.

## DISCUSSIE

Uit Figuur 3-5 blijkt dat voor het merendeel van de elementen het gehalte afneemt door passage van een tweede membraanfilter en voor een vijftal elementen toeneemt (natrium (Na), vanadium (V), antimoon (Sb), wolfram (W) en lood (Pb)). Het filter heeft dus invloed op de gemeten waarden en geeft zowel elementen af als dat het elementen adsorbeert.

Uit Figuur 3-6 blijkt dat als gebruik wordt gemaakt van met metaal arm koningswater aangezuurd water de procentuele verschillen kleiner zijn tussen de blanco meting en na passage van een tweede membraanfilter. Ook in deze situatie neemt het gehalte in counts toe voor natrium en vanadium. Bij de aangezuurde monsters is de invloed op het gehalte magnesium (Mg), kalium (K) en met name thorium (Th) veel groter.

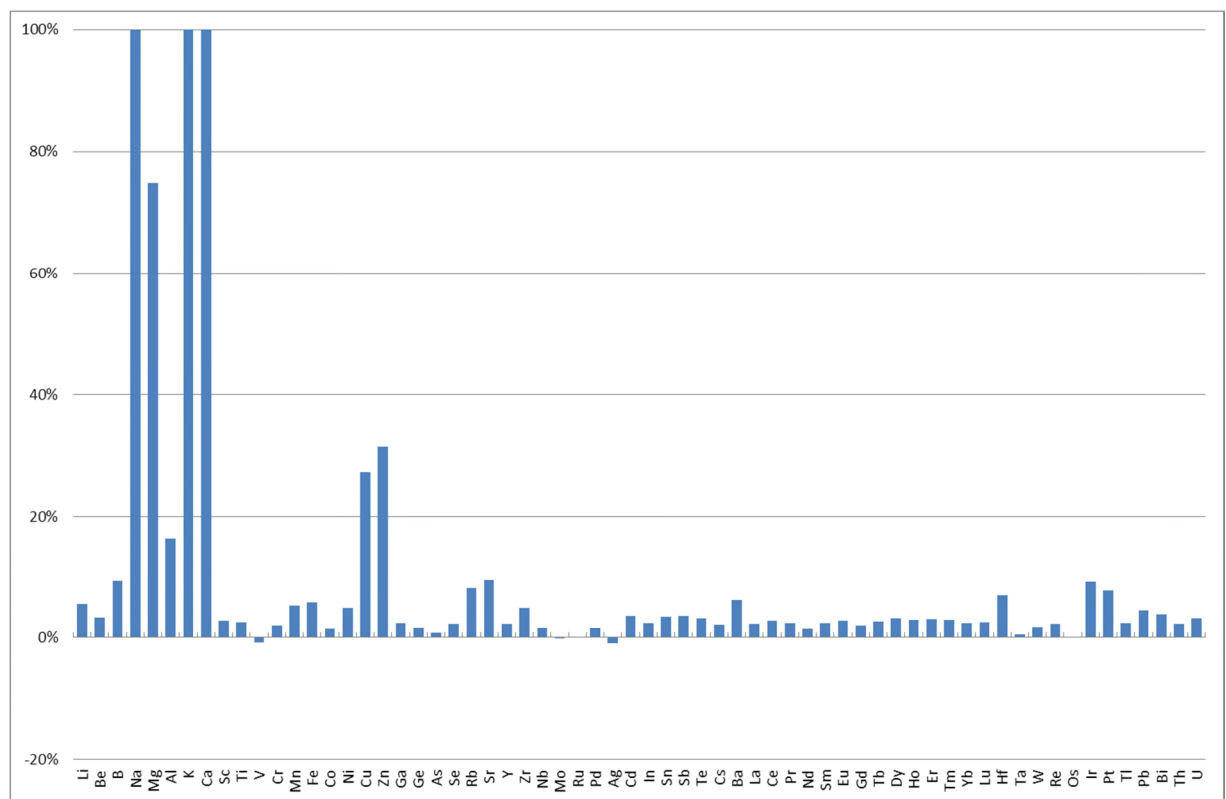
Het gebruik van een 0,45 µm membraanfilter is een noodzakelijke stap in het meetprotocol om verstopping van de ICP-MS te voorkomen. Ook zijn in de testen water- en zuur kwaliteiten gebruikt welke naar verwachting een (veel) lagere concentratie elementen bevat dan de te onderzoeken stromen van de waterketen en slib-eindverwerking. Rekening houdend met de rapportagegrens van de elementen kan verwacht worden dat het gebruik van het 0,45 µm membraanfilter niet leidt tot een te grote beïnvloeding van de meetresultaten.

## CONCLUSIE

Passage van het 0,45 µm membraanfilter beïnvloed de meetwaarden, maar rekening houdend met de noodzaak om een 0,45 µm membraanfilter te gebruiken, de rapportagegrens van de elementen en de verwachte (veel) hogere concentraties van de elementen in de monsters van de waterketen en slib-eindverwerking, kan geconcludeerd worden dat het gebruik van het 0,45 µm filter niet tot grote bezwaren leidt voor dit onderzoek.

### 3.5 Grof filter

Om onderscheid te maken in de speciatie opgelost (en colloïdaal) versus niet opgelost is beoogd te filtreren met een grof papieren (cellulose) filter met een poriegrootte van 12 - 25 µm. De mogelijke invloed van dit cellulose filter is onderzocht door een vergelijking te maken tussen analyse van een standaard 5 ppb oplossing voor en na filtratie.



FIGUUR 3-7 PROCENTUEEL VERSCHIL (OP BASIS VAN COUNTS) IN GEHALTE ELEMENTEN IN STANDAARD OPLOSSING (5 PPB) VOOR EN NA FILTRATIE MET CELLULOSE FILTER. DE GRAFIEK IS AFGETOPT OP EEN MAXIMALE WAARDE VAN 100% EN UITGEDRUKT ALS PERCENTAGE TEN OPZICHTE VAN HET GEHALTE VOOR FILTRATIE.

## DISCUSSIE

Uit Figuur 3-7 blijkt dat het voor het merendeel van de bepaalde elementen het gehalte beperkt (<10%) toeneemt door passage van het grof filter. Voor de elementen kalium (444%) en calcium (493%) en vooral natrium (>10.000%) is de toename veel groter dan 100%. Alleen voor vanadium (V) en zilver (Ag) is een daling met 1% geregistreerd.

Het onderzoek naar de concentraties metalen in de stromen van de waterketen en slib-eindverwerking is niet primair gericht op de elementen kalium, calcium en natrium. De

elementen waar dit onderzoek zich wel op richt, zitten naar verwachting in (veel) hogere concentraties in de te onderzoeken stromen.

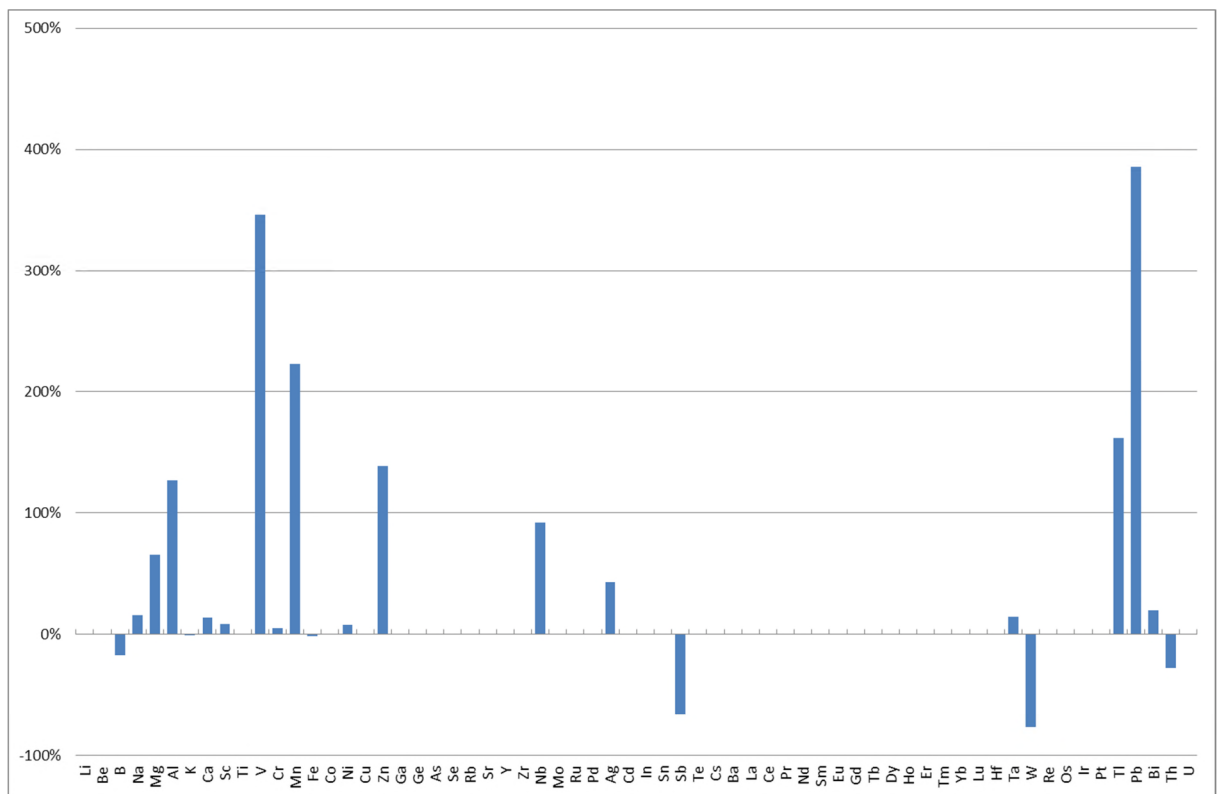
## CONCLUSIE

Rekening houdend met de rapportagegrens, de focus van het onderzoek en de verwachte hogere concentraties in de te onderzoeken stromen van de waterketen en slib-eindverwerking, is het gebruik van een grof filter van cellulose geschikt voor gebruik in het onderzoek.

### 3.6 Interne standaard oplossing

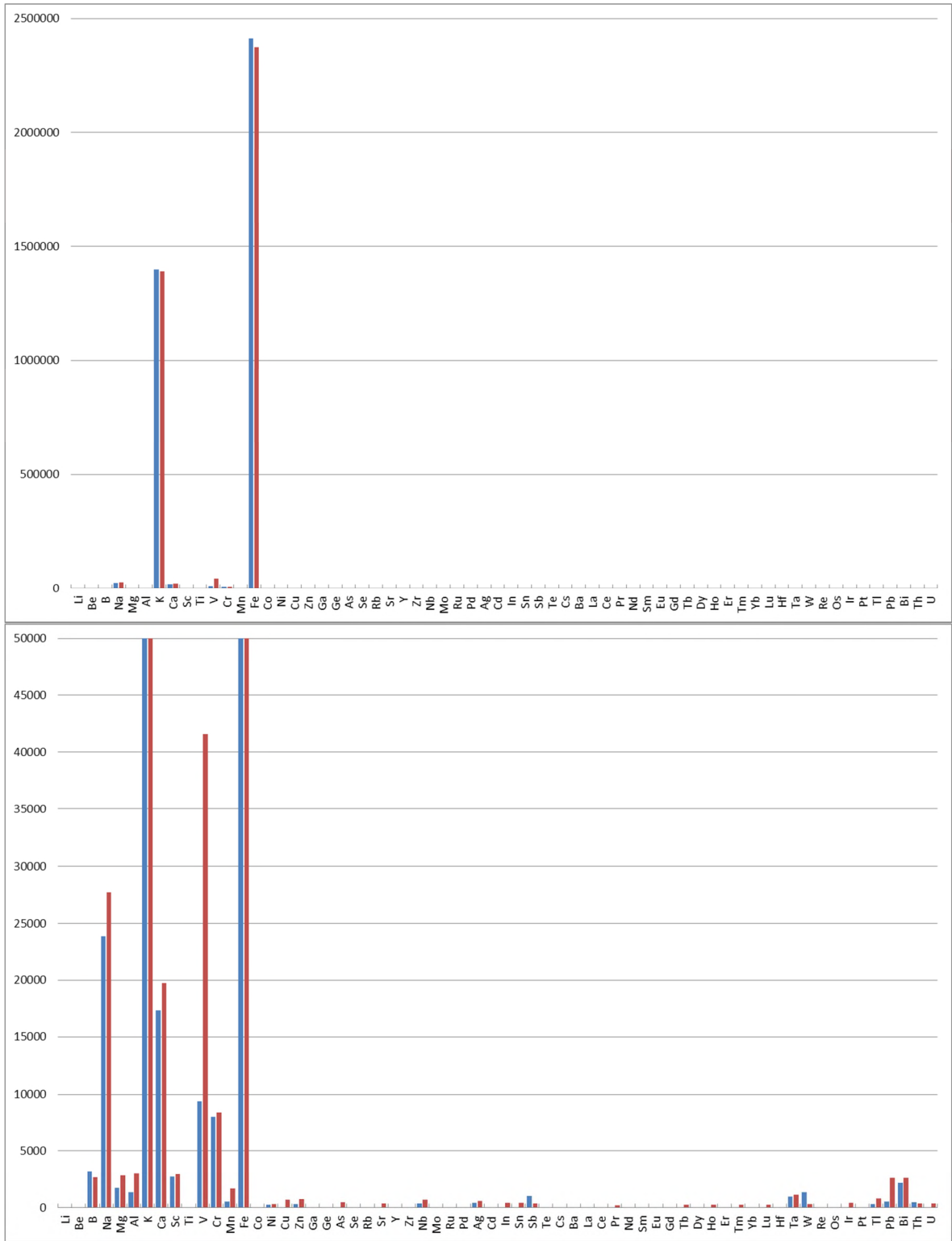
Aan elk monster wordt online een interne standaard oplossing toegevoegd om te bepalen of het plasma van de ICP-MS niet overbeladen is en om het verloop van een serie te kunnen bepalen. Indien de toe- of afname van de intensiteit van de interne standaard niet voldoet, worden de desbetreffende monsters opnieuw geanalyseerd.

Om te bepalen in hoeverre deze online dosering van de interne standaard (IS) oplossing de analysewaarden beïnvloedt, is een vergelijk gemaakt tussen de resultaten van een monster standaard water waar online de gangbare hoeveelheid IS oplossing aan toegevoegd is (de blanco) en een monster standaard water met additie van de IS oplossing waar online tevens de gangbare IS dosering aan toegevoegd is. Voor de additie is aan 50 ml standaard water 100 ml van de interne standaard oplossing (met 20 µg/l rhodium) toegevoegd.



FIGUUR 3-8 PROCENTUEEL VERSCHIL (OP BASIS VAN COUNTS) IN GEHALTE ELEMENTEN IN STANDAARD WATER (BLANCO) EN STANDAARD WATER WAAR EXTRA INTERNE STANDAARD AAN TOEGEVOEGD IS, UITGEDRUKT ALS PERCENTAGE TEN OPZICHTE VAN HET GEHALTE IN STANDAARD WATER.





FIGUUR 3-9 GEHALTE ELEMENTEN (IN COUNTS) GEMETEN IN STANDAARD WATER [BLAUW] VERSUS STANDAARD WATER WAAR EXTRA INTERNE STANDAARD OPLOSSING AAN TOEGEVOEGD IS [ROOD]. DE ONDERSTE GRAFIEK IS IDENTIEK MAAR AFGETOPT OP EEN MAXIMALE WAARDE VAN 50.000 COUNTS.

Door gebruik te maken van interne standaard oplossing bereid met ultrapuur water is onderzocht of het nodig is om deze speciaal aan te maken voor dit onderzoek of dat gebruik van de regulier gebruikte interne standaard oplossing (zie paragraaf 2.2.6) volstaat. De gevonden meetwaarden vertoonden beperkte verschillen die onder de rapportagegrens lagen (data niet in rapport).

## DISCUSSIE

Uit de resultaten weergegeven in Figuur 3-9 blijkt dat het doseren van een extra hoeveelheid interne standaard oplossing beperkt van invloed is op de gemeten counts per element. Uit Figuur 3-8 blijkt dat de verschillen in relatieve zin voor een aantal elementen relevant is.

Aan elk monster wordt online interne standaard oplossing toegevoegd. Conform het meetprotocol wordt altijd een blanco bepaling gedaan en wordt daarmee gecorrigeerd bij het bepalen van de concentraties van de elementen in het monster.

Rekening houdend met het bovenstaande, de detectielimiet en rapportagegrenzen en de naar verwachting (veel) hogere concentraties van de elementen in de te onderzoeken stromen, zal de beïnvloeding van de meetwaarden door de interne standaard oplossing niet groot zijn.

## CONCLUSIE

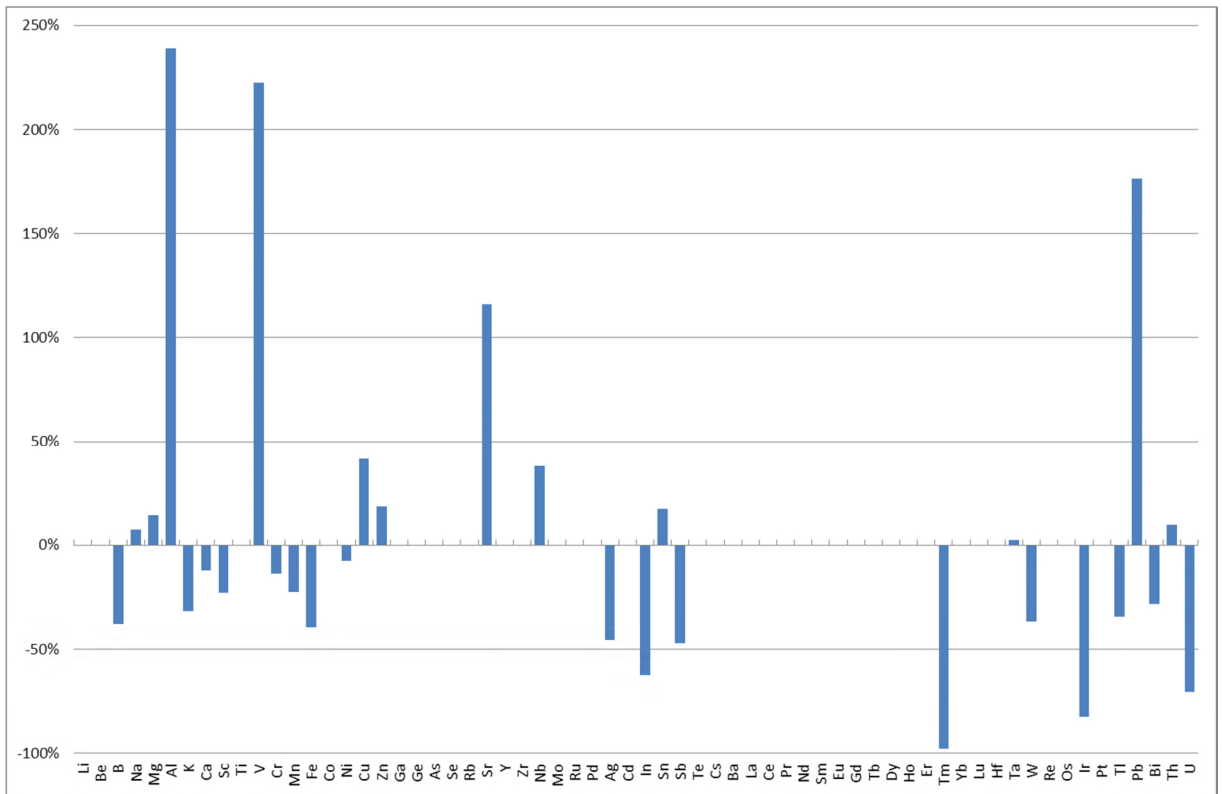
Het gebruik van de interne standaard oplossing bereid met standaard water leidt niet tot een te grote beïnvloeding van de te meten concentraties metalen in de stromen van de waterketen en slib-eindverwerking. Door de interne standaard oplossing met ultrapuur water te bereiden, in afwijking van LAM-076, wordt de mogelijke beïnvloeding van de concentratie elementen (verder) gereduceerd.

### 3.7 Salpeterzuur

Er zijn 3 kwaliteiten salpeterzuur onderzocht om vast te stellen welke kwaliteit geschikt is voor de meetmethode (zie ook paragraaf 2.2.3.1), namelijk:

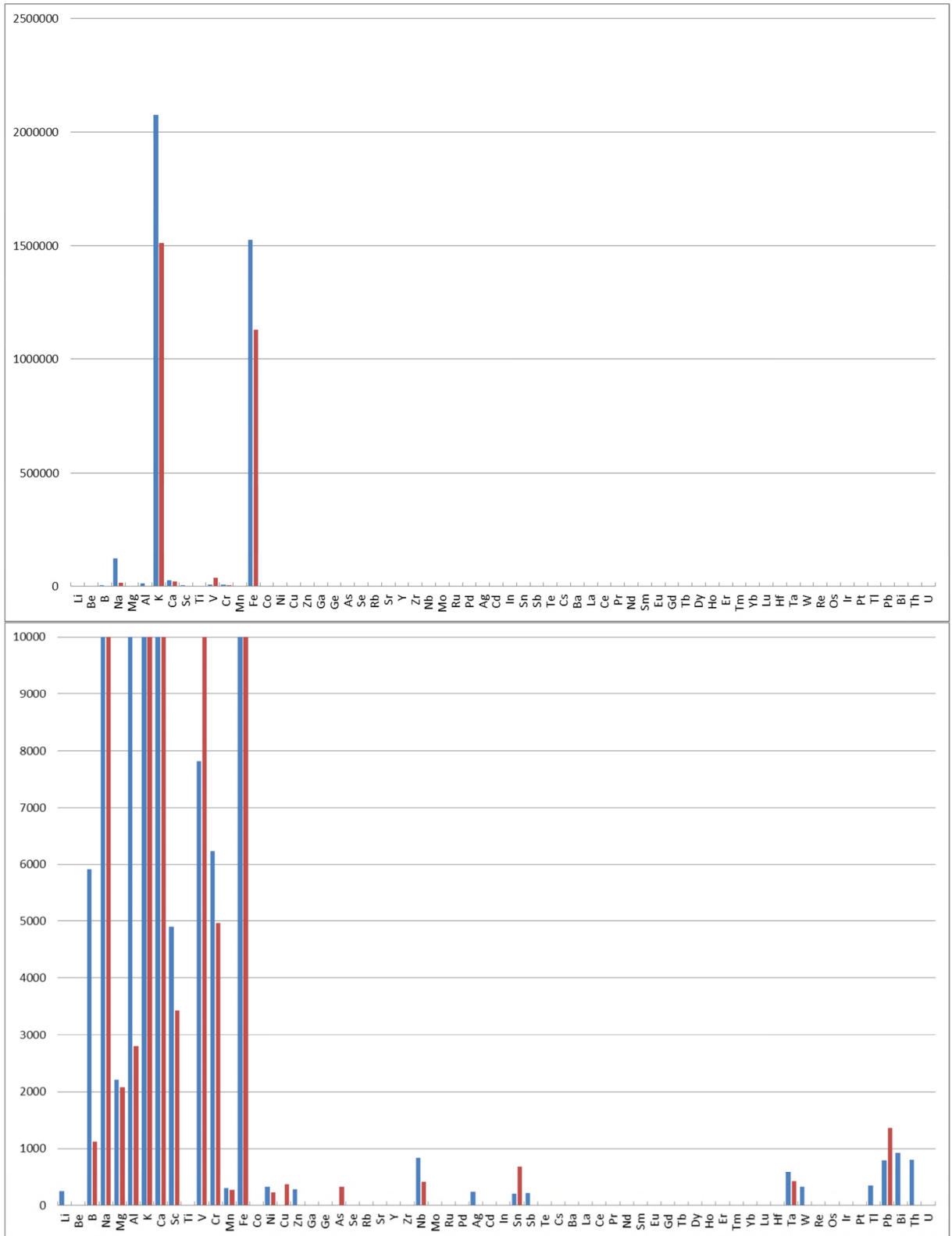
- Standaard salpeterzuur (Suprapur, 65% (Merck)).
- Metaal arm salpeterzuur (TraceSELECT, 70% purified by redistillation > 99,999% trace basis metals basis (Sigma Aldrich)).
- Ultrapuur salpeterzuur (TraceSELECT Ultra, for ultratrace analysis (Honeywell)).

In Figuur 3-10 is het vergelijk weergegeven tussen de gemeten gehalten elementen in standaard water met en zonder aanzuren met (30 ml/l) metaal arm salpeterzuur.

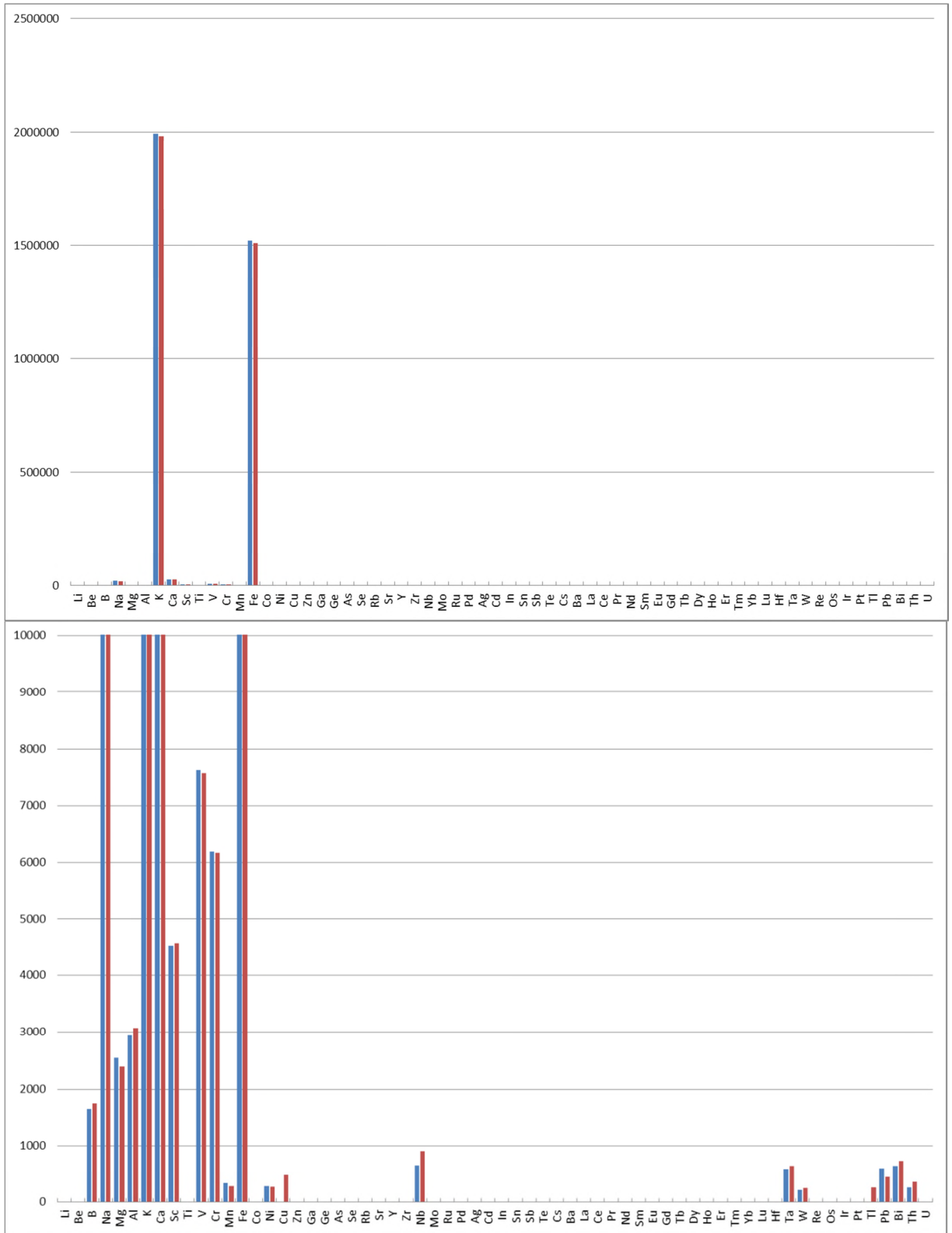


FIGUUR 3-10 PROCENTUEEL VERSCHIL (OP BASIS VAN COUNTS) IN GEHALTE ELEMENTEN TUSSEN STANDAARD WATER EN STANDAARD WATER WAAR METAAL ARM SALPETERZUUR AAN TOEGEVOEGD IS, UITGEDRUKT ALS PERCENTAGE TEN OPZICHTE VAN HET GEHALTE IN STANDAARD WATER.

Tevens is een vergelijk gemaakt tussen het gebruik van standaard salpeterzuur en ultrapuur salpeterzuur, zowel toegevoegd aan standaard water als aan ultrapuur water. De resultaten zijn hieronder gevisualiseerd.



FIGUUR 3-11 GEHALTE ELEMENTEN (IN COUNTS) GEMETEN IN STANDAARD WATER MET STANDAARD SALPETERZUUR [BLAUW] VERSUS STANDAARD WATER MET ULTRAPUUR SALPETERZUUR [ROOD]. DE ONDERSTE GRAFIEK IS IDENTIEK MAAR AFGETOPT OP EEN MAXIMALE WAARDE VAN 10.000 COUNTS.



FIGUUR 3-12 GEHALTE ELEMENTEN (IN COUNTS) GEMETEN IN ULTRAPUUR WATER MET STANDAARD SALPETERZUUR [BLAUW] VERSUS ULTRAPUUR WATER MET ULTRAPUUR SALPETERZUUR [ROOD]. DE ONDERSTE GRAFIEK IS IDENTIEK MAAR AFGETOPT OP EEN MAXIMALE WAARDE VAN 10.000 COUNTS.

## DISCUSSIE

Figuur 3-10 geeft aan dat metaal arm salpeterzuur metalen (en anderen onderzochte elementen) bevat.

Uit Figuur 3-11 blijkt dat standaard water met standaard salpeterzuur bijvoorbeeld meer kalium (K), ijzer (Fe) en aluminium (Al) bevat, maar daarentegen minder vanadium (V), tin (Sn) en lood (Pb) dan standaard water met ultrapuur salpeterzuur.

Figuur 3-12 laat zien dat de gemeten gehalten elementen voor standaard en ultrapuur salpeterzuur in combinatie met ultrapuur water goed overeenkomen. Er zijn wel verschillen gemeten in counts maar deze zijn beperkt. Alleen voor niobium (Nb), lood (Pb) en thorium (Th) zijn de gemeten verschillen >20%.

Op grond van bovenstaande bevindingen, ook in combinatie met dat eerder bepaald is dat standaard water wordt gebruikt in de methoden (zie paragraaf 3.2), zou het gebruik van ultrapuur salpeterzuur de voorkeur hebben.

Bovenstaande resultaten betreft metingen waar geen monster aan toegevoegd is (slechts water en zuur). Eventuele verschillen zullen veel kleiner zijn omdat een praktijkmonster – naar verwachting – ook al deze elementen bevat in (veel) hogere concentraties. Beïnvloeding van de concentratie metalen in de te onderzoeken monsters door zowel ultrapuur als standaard salpeterzuur is daarmee beperkt en weinig onderscheidend.

Bovendien wordt conform het meetprotocol altijd een blanco bepaling met eenzelfde hoeveelheid en kwaliteit (salpeter)zuur meegenomen, waarvoor wordt gecorrigeerd.

Zowel standaard als ultrapuur salpeterzuur lijken daarmee geschikt voor gebruik in de ontwikkelde meetmethode. Het gebruik van ultrapuur salpeterzuur zal vermoedelijk tot een kleinere correctie via de blanco bepaling leiden, maar werkt kostenverhogend.

## CONCLUSIE

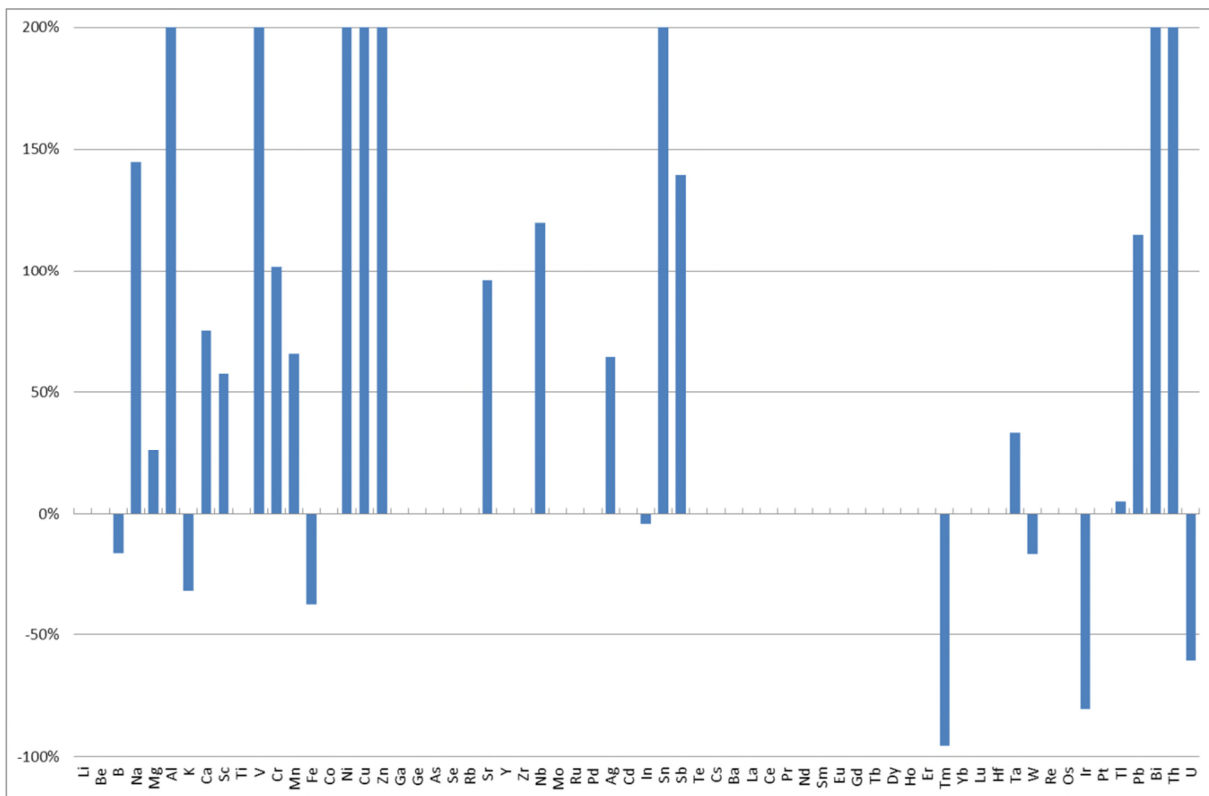
Zowel standaard, metaal arm als ultrapuur salpeterzuur bevat verontreinigingen in de vorm van metalen. Voor de meetmethode zijn zowel standaard als ultrapuur salpeterzuur geschikt. Omdat middels de blanco bepaling gecorrigeerd wordt voor de aanwezigheid van de gemeten elementen, volstaat in het onderzoek het gebruik van standaard salpeterzuur.

### 3.8 Zoutzuur

Van zoutzuur zijn 3 kwaliteiten onderzocht om vast te stellen welke kwaliteit geschikt is voor de meetmethode (zie ook paragraaf 2.2.3.2), namelijk:

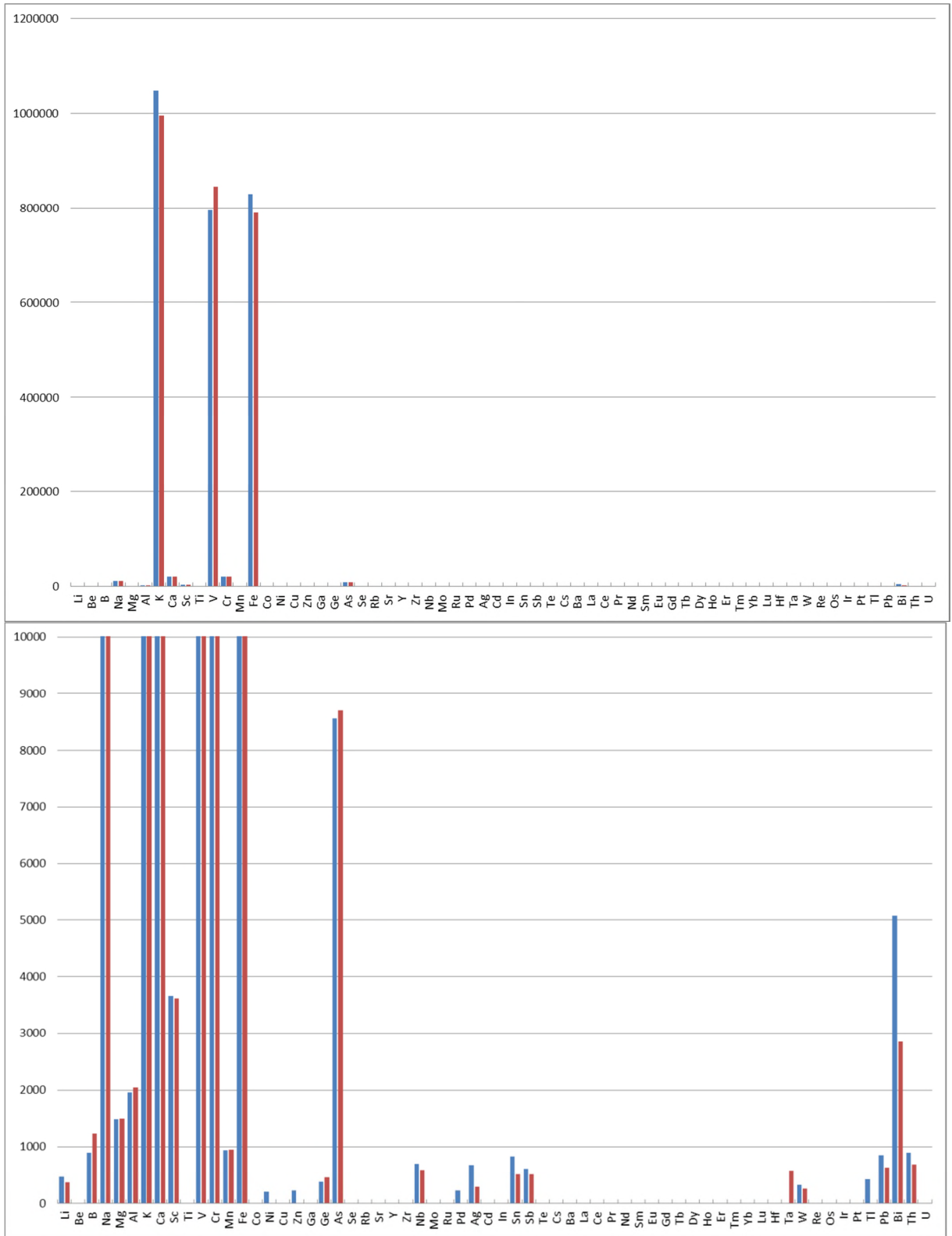
- Standaard zoutzuur (Suprapur, 30% (Merck)).
- Metaal arm zoutzuur (TraceSELECT, 37%, 99,999% trace metals basis (Sigma Aldrich)).
- Ultrapuur zoutzuur (TraceSELECT Ultra, 30-35% , for ultratrace analysis (Honeywell)).

In Figuur 3-13 is het vergelijk weergegeven tussen de gemeten gehalten elementen in standaard water met en zonder aanzuren met metaal arm zoutzuur.



FIGUUR 3-13 PROCENTUEEL VERSCHIL (OP BASIS VAN COUNTS) IN GEMETEN GEHALTE ELEMENTEN TUSSEN STANDAARD WATER EN STANDAARD WATER WAAR METAAL ARM ZOUTZUUR AAN TOEGEVOEGD IS. DE GRAFIEK IS AFGETOPT OP EEN MAXIMUM WAARDE VAN 200% EN UITGEDRUKT ALS PERCENTAGE TEN OPZICHTE VAN HET GEHALTE IN STANDAARD WATER.

De resultaten van een vergelijk tussen het gebruik van ultrapuur water aangezuurd met ultrapuur zoutzuur (de blanco) dan wel standaard zoutzuur, zijn weergegeven in Figuur 3-14.



FIGUUR 3-14 GEHALTE ELEMENTEN (IN COUNTS) GEMETEN IN ULTRAPUUR WATER WAAR STANDAARD ZOUTZUUR [BLAUW] RESPECTIEVELIJK ULTRAPUUR ZOUTZUUR [ROOD] AAN TOEGEVOEGD IS. DE ONDERSTE GRAFIEK IS IDENTIEK MAAR AFGETOPT OP EEN MAXIMUM WAARDE VAN 10.000 COUNTS.



## DISCUSSIE

Figuur 3-13 geeft aan dat metaal arm zoutzuur metalen (en anderen onderzochte elementen) bevat en wordt daarmee niet geschikt bevonden voor analyse van metalen in dit onderzoek.

Uit de resultaten weergegeven in Figuur 3-13 blijkt dat aanzuren met metaal arm zoutzuur van standaard water er toe leidt dat voor een groot aantal elementen een (veel) hoger gehalte gemeten wordt, en veel minder vaak lager. Dit geldt in het bijzonder voor zink (Zn) waarbij een toename is bepaald van > 200.000 % - niet zichtbaar in de figuur - ten opzichte van de achtergrondconcentratie in het standaard water en in mindere mate voor aluminium (Al) met > 12.000 %, vanadium (V) met > 8.000 % en nikkel (Ni) met bijna 4.000 %.

Uit Figuur 3-14 blijkt dat de gemeten counts voor ultrapuur zoutzuur redelijk overeenkomen met standaard zoutzuur.

Uit het vergelijk tussen Figuur 3-10 en Figuur 3-13 blijkt dat de invloed van het doseren van zoutzuur veel groter is dan het doseren van salpeterzuur op het gehalte elementen ten opzichte van de achtergrondconcentratie in standaard water. Bij het doseren van salpeterzuur en zoutzuur zijn dezelfde hoeveelheden aangehouden als gedoseerd zou worden bij het ontsluiten met koningswater (zie ook paragraaf 3.9).

Indien het gebruik van zoutzuur voor ontsluiting noodzakelijk is, bijvoorbeeld in de vorm van koningswater, dan kan zowel ultrapuur als standaard zoutzuur gebruikt worden gezien de redelijk overeenkomstige meetwaarden. Ultrapuur zoutzuur is niet onderscheidend en werkt kostenverhogend.

## CONCLUSIE

Metaal arm, en in mindere mate ook standaard en ultrapuur zoutzuur, bevatten metalen waarvoor met de blanco bepaling gecorrigeerd wordt. In de meetmethode moet het gebruik van zoutzuur zoveel mogelijk voorkomen of anders beperkt worden, waarbij standaard zoutzuur voldoet.

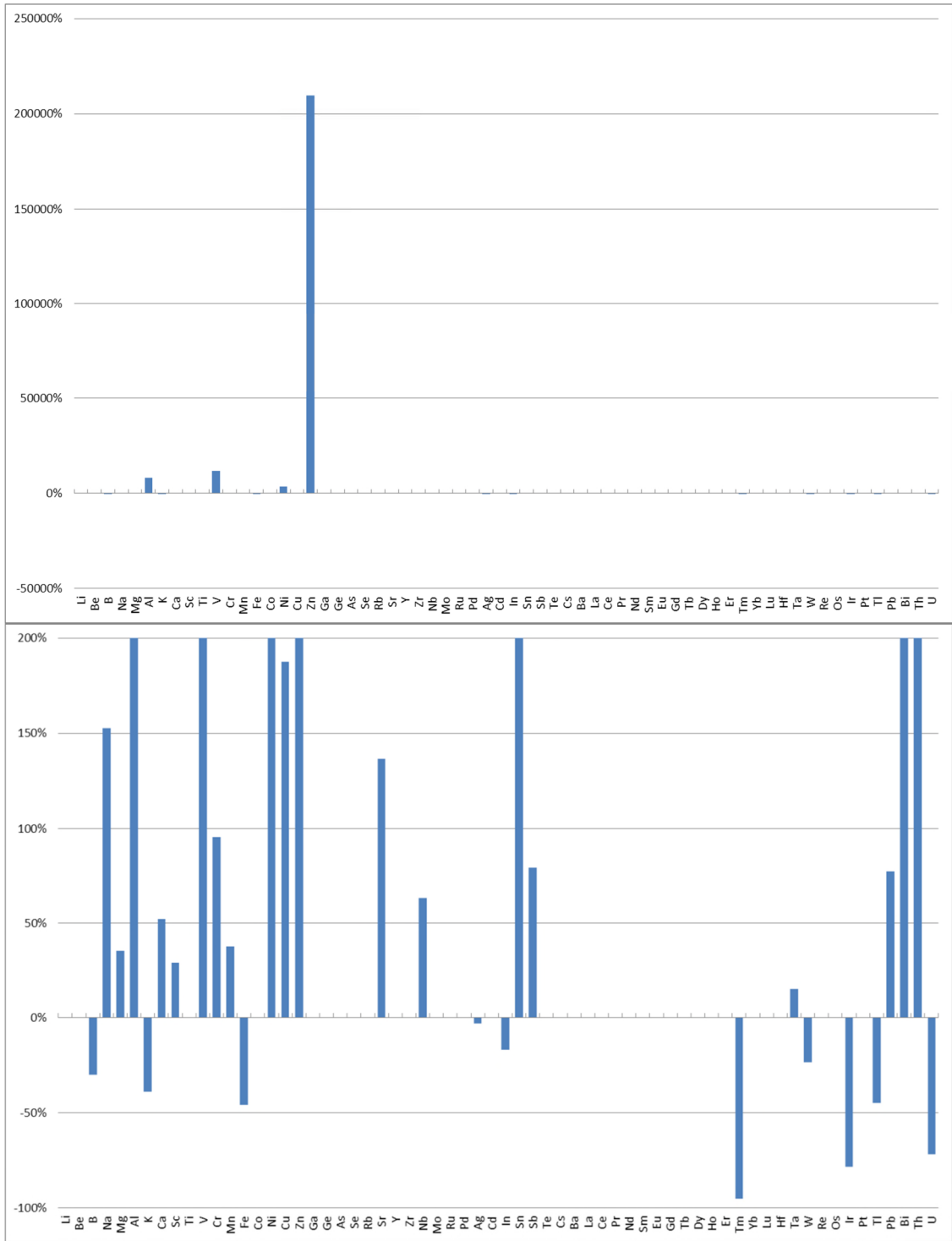
### 3.9 Koningswater

Koningswater is een mengsel van geconcentreerd zoutzuur en geconcentreerd salpeterzuur (in de verhouding 3 : 1) en wordt onder meer gebruikt om metalen te ontsluiten die gehecht zijn aan deeltjes. Hierdoor is het ook mogelijk om onderscheid te maken in metalen opgelost in de vloeistof dan wel gebonden aan deeltjes.

Uit de voorgaande paragrafen over zoutzuur en salpeterzuur blijkt dat deze zuren ook (sporen)elementen van metalen bevatten. Voor salpeterzuur is geconcludeerd (paragraaf 3.7) dat metaal arm salpeterzuur niet geschikt is en de kwaliteit van het standaard salpeterzuur volstaat, maar het gebruik van ultrapuur salpeterzuur voor een iets kleiner aantal elementen tot correctie leidt.

Voor zoutzuur geldt dat de dosering hiervan 3 keer hoger is dan salpeterzuur (gezien de mengverhouding). Metaal arm zoutzuur is ongeschikt en zowel standaard zoutzuur als ultrapuur zoutzuur zijn geschikt, waarbij opgemerkt is dat het gebruik van zoutzuur zoveel mogelijk voorkomen moet worden (paragraaf 3.8).

In Figuur 3-15 zijn de resultaten weergegeven van een vergelijk tussen standaard water als blanco en standaard water aangezuurd met metaal arm koningswater.



FIGUUR 3-15 PROCENTUEEL VERSCHIL (OP BASIS VAN COUNTS) IN GEHALTE ELEMENTEN TUSSEN STANDAARD WATER EN STANDAARD WATER WAAR METAAL ARM KONINGSWATER AAN TOEGEVOEGD IS, UITGEDRUKT ALS PERCENTAGE TEN OPZICHTE VAN HET GEHALTE IN STANDAARD WATER. DE ONDERSTE GRAFIEK IS IDENTIEK EN AFGETOPT OP EEN MAXIMALE WAARDE VAN PLUS 200%.

## DISCUSSIE

Uit Figuur 3-15 blijkt dat het toevoegen van metaal arm koningswater (bestaande uit de combinatie van metaal arm salpeterzuur en metaal arm zoutzuur) er toe leidt dat voor de meeste elementen afwijkende counts gemeten wordt. Voor een aantal elementen wordt een toename gevonden ten opzichte van de achtergrondconcentratie in het standaard water met meer dan 200%, met een uitschieter in de vorm van zink tot wel > 200.000 %. Gezien de overeenkomstige resultaten in paragraaf 3.8 kan de toename voor zink - maar ook voor bijvoorbeeld vanadium, ijzer en nikkel - verklaard worden door het aandeel metaal arm zoutzuur in het koningswater.

Op grond van de resultaten in deze paragraaf, in combinatie met paragraaf 3.7 en 3.8, blijkt dat de standaard kwaliteit zuren uit het meetprotocol van KWR voldoet voor gebruik in het onderzoek naar metalen in de waterketen en slib-eindverwerking. De alternatieve kwaliteit zuren als metaal arm en ultrapuur blijken niet onderscheidend en leiden soms zelfs tot grotere afwijkende waarden.

Voor betrouwbare uitkomsten is ontsluiten door aanzuren noodzakelijk. De waterige stromen bevatten veel minder deeltjes dan de slibachtige/vaste stromen, waardoor een mildere vorm van ontsluiting kan volstaan. De invloed op het gehalte gemeten elementen is bij het doseren van zoutzuur veel groter dan bij het doseren van salpeterzuur (paragraaf 3.8). Gezien de mengverhouding in koningswater en om het gebruik van zoutzuur (en de daarmee gepaard gaande grotere beïnvloeding) te voorkomen bij het bepalen van de concentratie elementen in de waterige stromen wordt ontsloten met standaard (of eventueel ultrapuur) salpeterzuur.

## CONCLUSIE

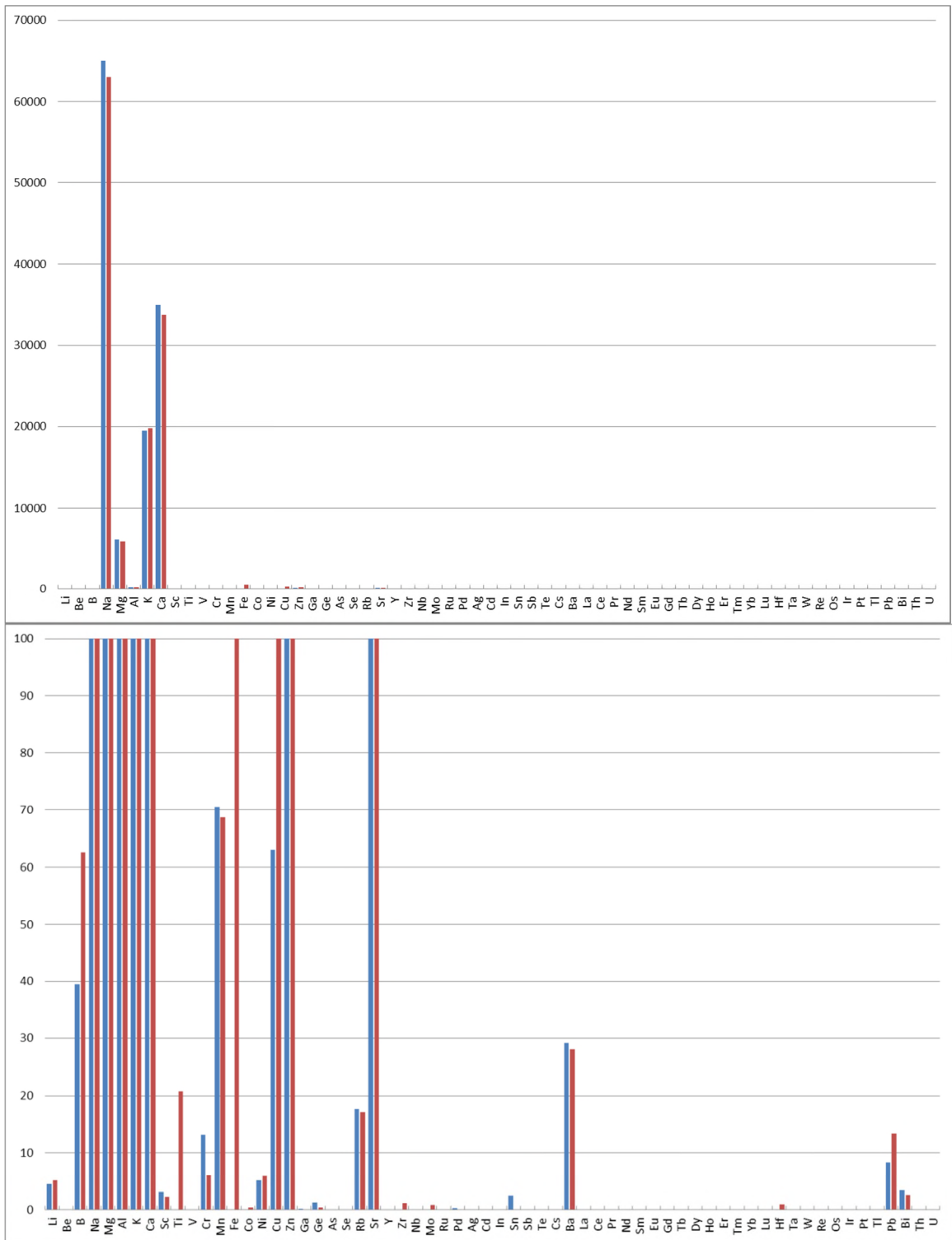
De standaard kwaliteit zuren uit het meetprotocol van KWR voldoet voor gebruik in het onderzoek naar metalen in de waterketen en slib-eindverwerking. De alternatieve kwaliteit zuren als metaal arm en ultrapuur blijken niet onderscheidend ten opzicht van standaard salpeterzuur en standaard zoutzuur.

Om betrouwbare uitkomsten te verkrijgen is voor stromen met een kleiner aandeel deeltjes (de waterige stromen) het gebruik van (standaard) salpeterzuur voor het ontsluiten geschikter dan koningswater.

### 3.10 Multiwave

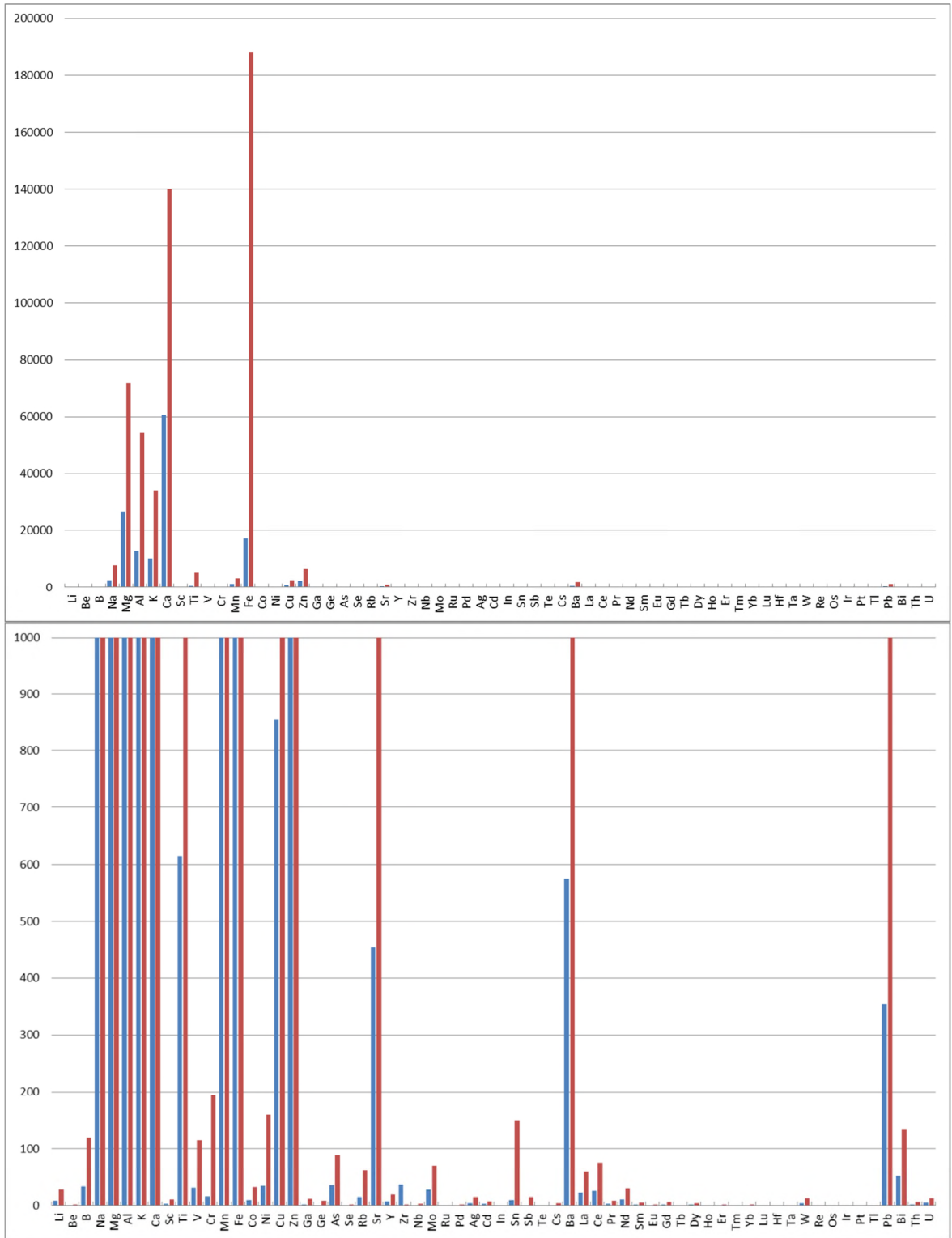
Om vast te stellen of het meerwaarde heeft om conform LAM-059, aanvullend op het ontsluiten met koningswater, te destrueren met inzet van de multiwave zijn 5 monsters van stromen uit de praktijk onderzocht. Dit betreft: membraanconcentraat Oasen, influent, effluent en ontwaterd slib van de rwzi Amersfoort en vliegas.

Het vrijmaken van elementen uit deeltjes voor analyse vergt een hogere mate van destructie dan voor elementen in de waterfase. Omdat van de bovengenoemde waterige stromen influent de meeste deeltjes zal bevatten, zal hier – naar verwachting – het verschil het meest zichtbaar zijn. In Figuur 3-16 is daarom als voorbeeld het vergelijk weergegeven tussen de gemeten concentratie elementen in influent van de rwzi Amersfoort na ontsluiting met (standaard) koningswater met en zonder gebruik van de multiwave voor aanvullende destructie.



FIGUUR 3-16 CONCENTRATIE ELEMENTEN (IN PPB) IN INFLUENT RWZI AMERSFOORT NA ONTSLUITEN MET KONINGSWATER EN ZONDER [BLAUW] EN MET AANVULLENDE DESTRUCTIE MET DE MULT WAVE [ROOD]. DE ONDERSTE GRAFIEK IS IDENTIEK MAAR AFGETOPT OP EEN MAXIMALE WAARDE VAN 100 PPB.

Gezien de oorsprong en het aandeel deeltjes wordt verwacht dat de noodzaak van aanvullende destructie met de multiwave bij het monster met vliegas het grootst is. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Figuur 3-17.



FIGUUR 3-17 CONCENTRATIE ELEMENTEN (IN µG/G) IN VLEGAS HVC NA ONTSLUITEN MET KONINGSWATER EN ZONDER [BLAUW] EN MET AANVULLENDE DESTRUCTIE MET DE MULTIWAVE [ROOD]. DE ONDERSTE GRAFIEK IS IDENTIEK MAAR AFGETOPT OP EEN MAXIMALE WAARDE VAN 1.000 PPB.

## DISCUSSIE

Salpeterzuur destructie is een mildere vorm van destructie dan destructie met koningswater. Door aanvullend te destrueren met de multiwave conform LAM-059 wordt verwacht dat de concentratie van de elementen toeneemt dan wel gelijk blijft (als alles al ontsloten is door het aanzuren met koningswater).

Uit de resultaten gepresenteerd in Figuur 3-16 blijkt dat voor influent ontsloten met koningswater met de inzet van de multiwave voor een groot aantal elementen redelijk overeenkomstige concentraties worden gemeten en voor slechts enkele elementen hogere en soms ook lagere concentraties.

Voor vliegias geldt dat voor alle elementen - behalve zirkonium (Zr) - een hogere concentratie gemeten wordt na destructie met de multiwave (Figuur 3-17). De toename varieert van een factor 10 tot wel 200 (> 2.000%). Ook voor ontwaterd slib leidt het gebruik van de multiwave tot hogere gemeten concentraties (data niet in rapport).

De invloed van het gebruik van de multiwave voor aanvullende ontsluiting lijkt beperkt voor waterige stromen als influent en wel van meerwaarde voor meer slibachtige stromen (met een groot aandeel vaste deeltjes).

Om resultaten tussen waterige en meer slibachtige monster onderling goed te kunnen vergelijken - bijvoorbeeld bij het opstellen van een massabalans over een rwzi - is het wenselijk dat het meetprotocol voor de waterige stromen zoveel als mogelijk hetzelfde is als voor de slibachtige stromen. Alleen als dit leidt tot een te grote beïnvloeding van de gemeten concentraties dan moet hier van afgeweken worden, wat bij het gebruik van de multiwave voor de waterige stromen niet het geval is.

## CONCLUSIE

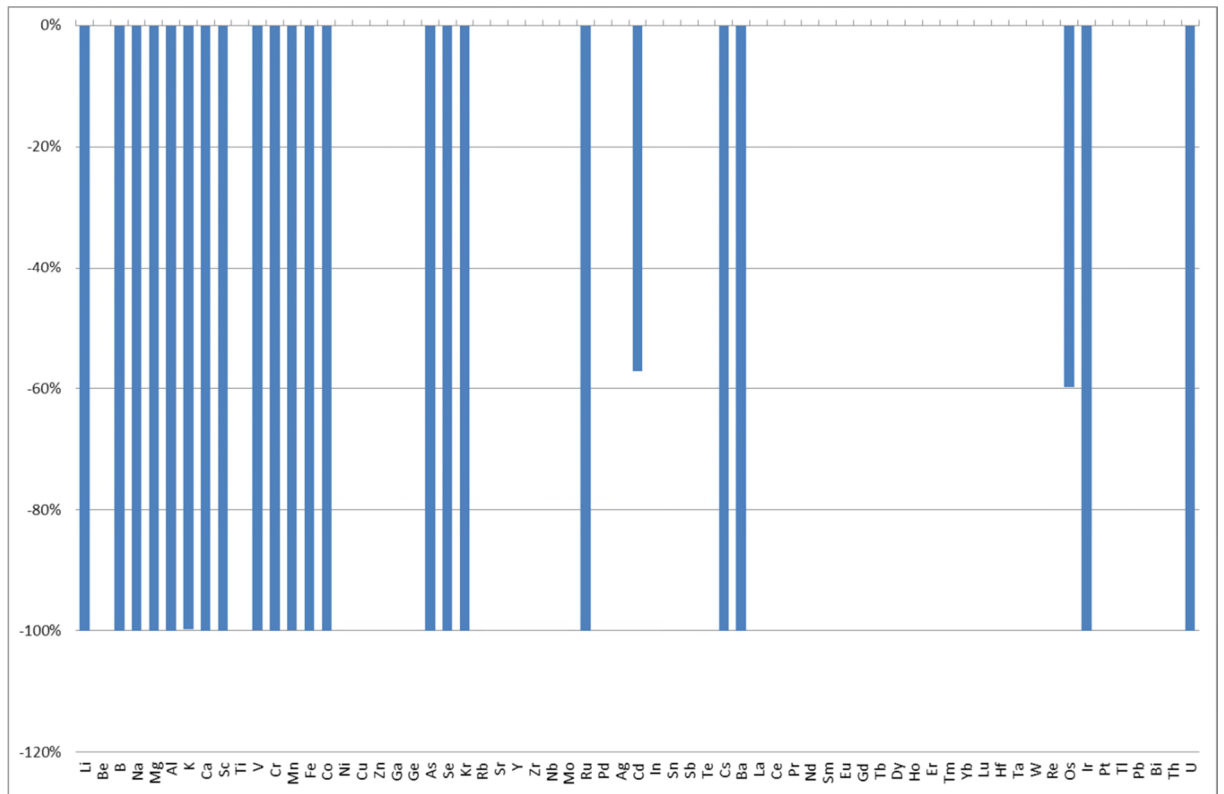
Inzet van de multiwave voor destructie conform LAM-059, aanvullend op ontsluiting met koningswater, leidt voor stromen met een groot aandeel deeltjes ('slibachtige en vaste stromen') tot een significante verhoging van de gemeten concentraties elementen.

De invloed van het aanvullend gebruiken van de multiwave is voor de waterige stromen beperkt. Om de gemeten concentraties onderling goed te kunnen vergelijken, bijvoorbeeld in een massabalans, wordt conform LAM-059 de multiwave ook toegepast op de monsters van de waterige stromen uit de praktijk.

### 3.11 Collision Cell Technologie

Voor de molmassa in de range van 40 - 80 M is voor verschillende stromen (water, salpeterzuur, zoutzuur en combinaties hiervan) onderzocht of door het voorschakelen van Collision Cell Technology voor de ICP-MS de kwaliteit van de output verbetert. Ook het influent van de rwzi Amersfoort ontsloten met koningswater, is onderzocht op de meerwaarde van de inzet van CCT.

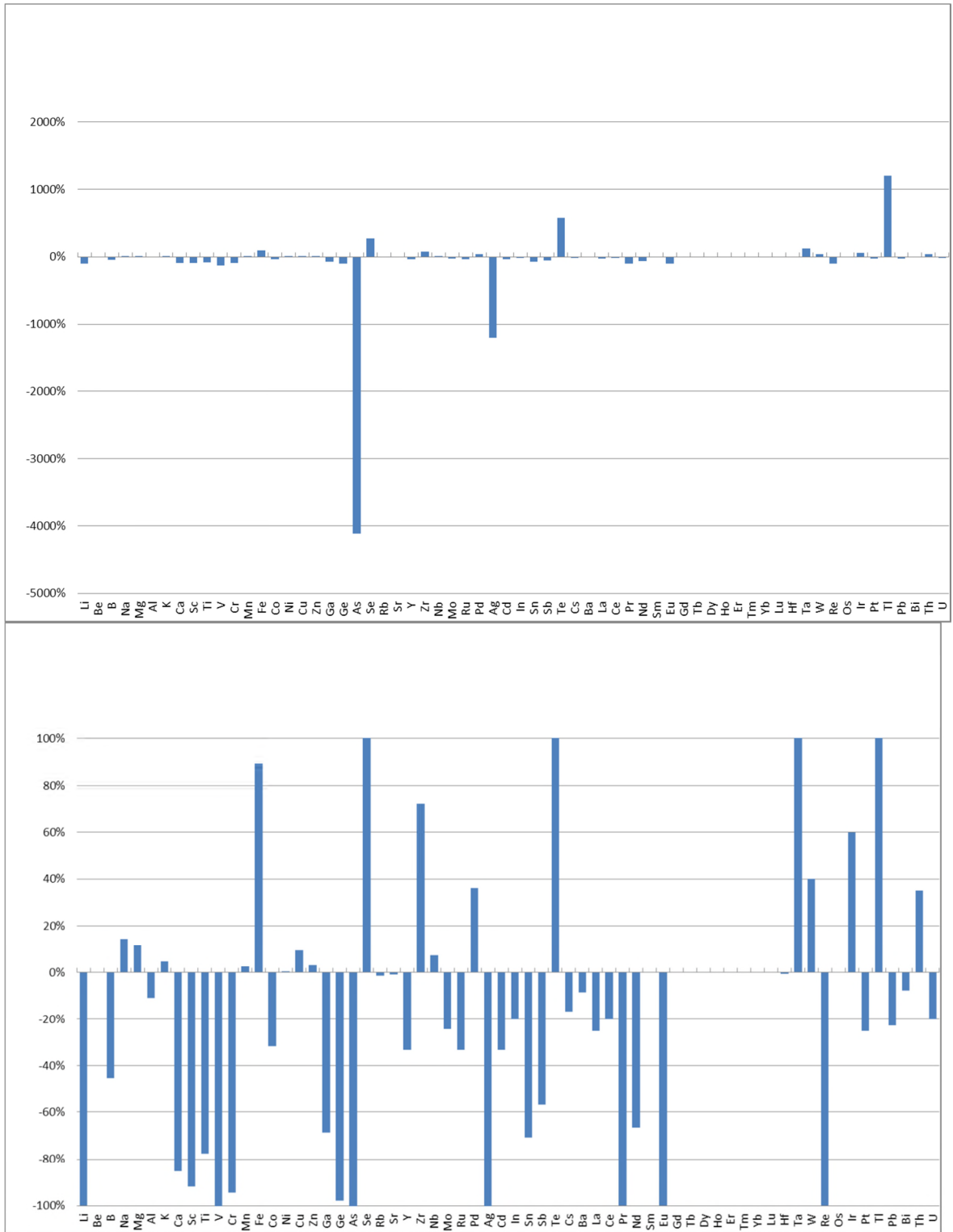
In Figuur 3-18 is als voorbeeld een vergelijk weergegeven tussen de gemeten concentratie elementen in ultrapuur water waar ultrapuur zoutzuur in combinatie met ultrapuur salpeterzuur (ultrapuur koningswater) aan toegevoegd is, zonder gebruik van CCT (de referentie) en met inzet van de CCT.



FIGUUR 3-18 PROCENTUEEL VERSCHIL (OP BASIS VAN COUNTS) IN GEHALTE ELEMENTEN GEMETEN IN ULTRAPUUR WATER WAAR ULTRAPUUR ZOUTZUUR EN ULTRAPUUR SALPETERZUUR AAN TOEGEVOEGD IS, ZONDER EN MET INZET VAN DE COLLISION CELL, UITGEDRUKT ALS PERCENTAGE TEN OPZICHTE VAN HET GEHALTE GEMETEN ZONDER INZET VAN DE COLLISION CELL.

Het resultaat van de analyse van het influent van de rwzi Amersfoort ontsloten met koningswater en zonder en met de voorschakeling van de Collision Cell is weergegeven in Figuur 3-19. Het koningswater is samengesteld uit metaal arm zoutzuur en ultrapuur salpeterzuur.





FIGUUR 3-19 PROCENTUEEL VERSCHIL IN CONCENTRATIE ELEMENTEN (IN PPB) GEMETEN IN INFLUENT VAN DE RWZI AMERSFOORT ONTSLAAT MET KONINGSWATER, ZONDER EN MET INZET VAN DE COLLISION CELL, UITGEDRUKT ALS PERCENTAGE TEN OPZICHTE VAN HET GEHALTE ZONDER INZET VAN DE COLLISION CELL. DE ONDERSTE GRAFIEK IS IDENTIEK MAAR AFGETOPT OP EEN MAXIMALE WAARDE VAN PLUS OF MIN 100%.

## DISCUSSIE

Uit de resultaten gepresenteerd in Figuur 3-18 blijkt dat met de inzet van de Collision Cell voor een groot aantal elementen de counts dalen tot onder de rapportagegrens bij analyse van ultrapuur water waar ultrapuur zoutzuur en ultrapuur salpeterzuur aan toegevoegd is. Dat is te verklaren doordat in het monster al weinig tot geen elementen aanwezig zijn en de elementen (voor zover aanwezig) weggebotst worden in de CCT. Dit verklaart de geregistreerde afname van veelal 100% en maakt de inzet van de CCT ongeschikt voor stromen met hele lage gehalten van de elementen.

Bij analyse van het influent van de rwzi Amersfoort zonder en met gebruik van de CCT worden voor de elementen lithium (Li), vanadium (V), arseen (As), selenium (Se), zilver (Ag), telluur (Te), praseodymium (Pr), tantalium (Ta), renium (Re) en thallium (Tl) waarden gemeten die meer dan 100% afwijken. Ook voor andere elementen (zie de onderste grafiek van Figuur 3-19) verandert de gemeten concentratie door inzet van CCT en wordt soms een stijging en vaker een daling van de concentratie geregistreerd. Dit beeld is ook gezien bij de analyse van een vergelijkbaar influent monster.

Voor stromen waar voor verschillende elementen geringe concentraties worden verwacht (bijvoorbeeld membraanconcentraat Oasen) zal, als gevolg van de verhoogde rapportagegrens bij inzet van de Collision Cell, vaker onder de rapportagegrens worden gerapporteerd.

Voor elementen met een molmassa tussen de 40 en 80 M (calcium, scandium, titanium, vanadium, chroom, mangaan, ijzer, kobalt, nikkel, koper, zink, gallium, germanium en arseen) wordt verwacht dat de kwaliteit van de output verbeterd door het gebruik van de CCT (zie ook paragraaf 2.2.7). De meetresultaten leiden echter ook voor deze groep elementen niet tot een eenduidig beeld. Er zijn zowel (grote) dalingen als ook stijgingen van de concentratie bij het gebruik van de CCT gerapporteerd.

Omdat deze resultaten niet overeenstemmen met de gangbare inzichten kan overwogen worden om meer stromen uit de praktijk met en zonder de inzet van de Collision Cell Technology te meten, om zodoende een beter en completer beeld te krijgen van de meerwaarde voor de elementen met een molmassa tussen 40 en 80 M. Nader onderzoek specifiek hierop gericht past echter niet in dit onderzoek naar metalen.

## CONCLUSIE

Het voorschakelen van de Collision Cell geeft geen eenduidig resultaat en de verwachte meerwaarde is niet aangetoond, ook niet specifiek voor de elementen met een molmassa tussen de 40 en 80 M. Voor stromen met lage concentraties van de elementen zal het gebruik van de CCT er toe leiden dat voor veel elementen de meetwaarden onder de rapportagegrens komen te liggen.

## 4 Ontwikkelde ICP-MS methode

### 4.1 Meetprotocol

Voor het bepalen van de concentraties metalen in de 5 stromen uit paragraaf 2.3 is gebruik gemaakt van onderstaand meetprotocol. Dit meetprotocol is gebaseerd op de resultaten en de afwegingen zoals gemotiveerd in hoofdstuk 0.

*Opmerking:* De voor- en nadelen en toepasbaarheid van beide meetmethoden voor deze toepassing verdienen nader onderzoek, bijvoorbeeld omtrent de inzet van Collision Cell Technology. Dit past echter niet in dit onderzoek, mede gefinancierd vanuit de TKI-regeling. Als in een vervolgonderzoek naar een specifiek element gekeken gaat worden, dan kan dit nader bekeken worden. Mogelijk kan het gebruik van een meer kwantitatieve methode dan de semi-kwantitatieve ICP-MS methode overwogen worden, bijvoorbeeld een kwantitatieve ICP-MS methode gericht op enkele metalen en/of atomaire absorptiespectrometrie (AAS).

#### 4.1.1 Monstervoorbewerking

Voor de monstervoorbewerking is, mede gebaseerd op de resultaten uit hoofdstuk 0, onderscheid gemaakt in de 'waterige' stromen als membraanconcentraat, influent en effluent en de slibachtige en meer vaste stromen als afgevoerd slib en vliegias. De volgende monstervoorbewerking is gehanteerd:

Voor waterige monsters:

1. Homogeniseren (door omkeren).
2. Filtreren met een grof (cellulose/papieren)filter, als de opgeloste, niet opgeloste en/of residu fractie gemeten moet worden.
3. Ontsluiten met standaard salpeterzuur.
4. Destrueren met behulp van de multiwave.

Voor slibachtige en vaste monsters:

1. Bij 105°C drogen tot 100% droge stof (alleen relevant voor de slibmonsters en mogelijk compost; vliegias is al droog).
2. Ontsluiten met koningswater, gemaakt met standaard zoutzuur en standaard salpeterzuur.
3. Destrueren met behulp van de multiwave.

#### 4.1.2 Meetvolgorde

Om mogelijke contaminatie te minimaliseren, worden eerst de schoonste stromen en dan de (verwachte) vuiler(e) gemeten, gevolgd door opnieuw een monster met een lage concentratie (=blanco) als controle.

Voor de 5 stromen uit de praktijk wordt ingeschat dat de onderstaande meetvolgorde het meest aan bovengenoemd uitgangspunt voldoet.

1. Membraanconcentraat.
2. Effluent totaal (ongefiltreerd).
3. Influent totaal (ongefiltreerd).
4. Afvoer slib.

## 5. Vliegas.

### 4.1.3 Analyse en rapportage

- Gebruik filter met een poriegrootte van 0,45  $\mu\text{m}$  ten behoeve van injectie in ICP-MS.
- Voorzorgsmaatregelen en kwaliteitscontroles: Er wordt voldoende (lang) gespoeld en er worden voldoende blanco bepalingen gedaan om meetafwijkingen ten gevolge van carry-over te voorkomen. Ook na spoelen worden soms meerdere blanco's meebepaald om het verloop te kunnen volgen.
- Voor schoonmaak, spoelen, verdunnen e.d. wordt standaard water gebruikt.
- Voor de standaarden die gebruikt worden voor het maken van de ijklijn, wordt standaard water gebruikt.
- De interne standaard additie oplossing wordt aangemaakt met ultrapuur water, in afwijking op LAM-076.
- Monster worden gemeten worden zonder inzet van de Collision Cell. Optioneel kunnen de monsters gemeten worden zowel met als zonder inzet van de Collision Cell.
- Er worden verdunningsreeksen van de monsters gemaakt en vervolgens geanalyseerd.
- Gerapporteerde waarden zijn gecorrigeerd voor de mate van verdunning, de blanco en gerelateerd aan het monster met de minste verdunning, welke - zo mogelijk - boven de detectie- en rapportagegrens is gemeten.

## 5 Verkennende metingen

### 5.1 Inleiding

Om de toepasbaarheid van de ontwikkelde ICP-MS scan te bepalen voor de vijf te onderzoeken stromen uit de waterketen en slib-eindverwerking, een indicatie te krijgen van de concentraties en om input te verkrijgen voor het komende meetprogramma (gerelateerd aan doel 3 van het onderzoek), zijn monsters van de onderstaande stromen onderzocht:

- Membraanconcentraat van de proefinstallatie van Oasen.
- Influent en effluent van de rioolwaterzuiveringsinrichting Amersfoort.
- Afvoer slib (= ingedikt, vergist en ontwaterd zuiveringsslib) van de rwzi Amersfoort.
- Vlieggas van HVC.

Van het influent is zowel de concentratie elementen in oplossing gemeten als ook het gehalte elementen gebonden aan deeltjes (het residu na filtratie met een grof filter). Voor een nadere beschrijving van deze hoofdstromen en monsters uit de praktijk, zie ook paragraaf 2.3.

### 5.2 Resultaten verkennende metingen

In onderstaande tabel zijn de resultaten opgenomen van de monstervoorbewerking en analyse conform het meetprotocol uit paragraaf 4.1. Hierbij is voor alle stromen, in afwijking op het meetprotocol uit paragraaf 4.1, koningswater gebruikt voor de ontsluiting (in plaats van voor de waterige stromen alleen salpeterzuur).

TABEL 5-1 INDICATIE CONCENTRATIES IN DE HOOFDSTROMEN VAN DE WATERKETEN EN SLIB-EINDVERWERKING (KWR)<sup>3</sup>

Element	Membraan-concentraat (ppb)	Influent-residu (µg/gram)	Influent rwzi (ppb)	Effluent rwzi (ppb)	Slibafvoer (µg/gram)	Vlieggas (µg/gram)
Li	21	1,3	5,2	9,1	7,0	27
Be	<0,20	0,08	<0,20	<0,20	0,50	1,7
B	88	<1,6	63	215	60	120
Na	202260	190	63020	92320	1595	7830
Mg	58480	690	5940	7010	12215	71800
Al	<10	2130	400	78	51575	54435
K	18350	230	19385	28820	4540	34220
Ca	327915	8655	35575	33775	54370	140190
Sc	8,2	0,8	2,3	2,2	5,0	11
Ti	15	75,3	25,2	3,5	435	5245
V	<1,0	<0,16	<1,0	<1,0	25	115
Cr	3,4	23,4	5,3	2,9	74	195
Mn	1545	47	76	63	695	3150
Fe	26740	4435	925	185	70720	188360
Co	0,94	1,6	0,5	0,88	7,3	32
Ni	6,1	34,7	7,1	5,4	50	160

<sup>3</sup> De resultaten zijn gebaseerd op analyse van één enkel (steek)monster.

Element	Membraan-concentraat (ppb)	Influent-residu (µg/gram)	Influent rwzi (ppb)	Effluent rwzi (ppb)	Slibafvoer (µg/gram)	Vliegias (µg/gram)
Cu	1,3	10965	500	4,2	850	2460
Zn	<10	4320	445	19	2905	6445
Ga	<0,20	0,48	0,22	<0,20	6,9	11
Ge	2,6	0,4	0,4	0,30	4,3	7,9
As	0,42	1,45	<1,0	<1,0	10	89
Se	2,3	<1,6	<10	<10	6,9	1,8
Rb	6,7	2	17	23	9,8	62
Sr	1825	20	140	110	385	1135
Y	<0,20	0,89	0,26	<0,20	5,7	19
Zr	2,8	0,6	2,2	0,26	7,9	1,7
Nb	<1,0	<0,16	<1,0	<1,0	0,95	3,1
Mo	0,42	2,06	1,16	0,82	20	71
Ru	<0,20	<0,03	<0,20	<0,20	<0,02	0,03
Pd	0,57	0,05	<0,20	<0,20	0,58	1,8
Ag	1,2	2,30	<1,0	<1,0	7,6	15
Cd	<0,20	0,89	<0,20	<0,20	3,3	7,4
In	<0,20	0,38	<0,20	<0,20	0,49	0,63
Sn	<0,40	79,6	5,3	<0,40	137	150
Sb	<0,40	2,8	0,6	<0,40	8,0	15
Te	<1,0	<0,16	<1,0	<1,0	0,13	0,18
Cs	<0,20	0,15	0,24	0,22	0,81	4,1
Ba	430	64	37	3,4	495	2010
La	<0,20	2,48	0,60	<0,20	23	59
Ce	<0,20	3,3	0,8	<0,20	22	76
Pr	<0,20	0,36	<0,20	<0,20	2,4	8,0
Nd	<0,20	1,43	0,36	<0,20	9,7	30
Sm	<0,20	0,27	<0,20	<0,20	1,7	5,5
Eu	<0,20	0,07	<0,20	<0,20	0,49	1,7
Gd	<0,20	0,28	<0,20	0,28	1,8	5,9
Tb	<0,20	0,04	<0,20	<0,20	0,24	0,74
Dy	<0,20	0,18	<0,20	<0,20	1,1	3,7
Ho	<0,20	<0,03	<0,20	<0,20	0,22	0,73
Er	<0,20	0,10	<0,20	<0,20	0,62	2,1
Tm	<0,20	<0,03	<0,20	<0,20	0,08	0,27
Yb	<0,20	0,08	<0,20	<0,20	0,52	1,7
Lu	<0,20	<0,03	<0,20	<0,20	0,07	0,27
Hf	1,9	0,4	1,6	0,56	0,27	<0,10
Ta	<0,40	<0,07	<0,40	<0,40	<0,04	<0,04
W	<0,40	0,38	<0,40	<0,40	3,0	13
Re	<0,20	<0,03	<0,20	<0,20	<0,02	<0,02
Os	<0,20	<0,03	<0,20	<0,20	<0,02	<0,02
Ir	<0,20	<0,03	<0,20	<0,20	0,04	<0,02
Pt	<0,20	<0,03	<0,20	<0,20	0,09	0,40
Tl	<0,20	<0,03	<0,20	<0,20	0,16	0,90
Pb	<0,20	400	26	<0,20	330	1145
Bi	<1,0	7,4	4,4	<1,0	74	135
Th	0,71	0,09	<0,20	<0,20	0,75	5,7
U	<0,20	0,21	<0,20	<0,20	2,2	13

## DISCUSSIE

De concentraties in Tabel 5-1 zijn gebaseerd op analyse van één enkel (steek)monster. In het uitgebreidere vervolgonderzoek worden monsters van meerdere dagen geanalyseerd (en tevens van meer stromen en meerdere rwzi's), waardoor een representatiever beeld ontstaat van de concentratie van de elementen in verschillende stromen van de waterketen en slib-eindverwerking.

Ondanks dat voor de waterige stromen koningswater (in plaats van salpeterzuur) is gebruikt voor de ontsluiting, kan geconstateerd worden dat het ontwikkelde meetprotocol gebaseerd op LAM-059 en LAM-076, toepasbaar is voor monsters uit de stromen van de waterketen en slib-eindverwerking.

## CONCLUSIE

Het ontwikkelde meetprotocol is toepasbaar voor monsters uit de waterketen en slib-eindverwerking.

De waarden genoemd in Tabel 5-1 geven een indicatie van de concentratie elementen aanwezig in deze 5 stromen. Mede op basis van deze tabel kan een meetprogramma opgesteld worden gericht op doel 3 van fase 1 van dit onderzoek (zie ook paragraaf 1.3).





## 6 Discussie

Om de concentratie in verschillende stromen onderling goed te kunnen vergelijken heeft het de voorkeur om voor alle stromen eenzelfde meetprotocol te hanteren. Omdat het onderzoek zich richt op methodeontwikkeling om met één analysemethode voor een groot aantal metalen (elementen) de concentratie parallel te kunnen bepalen is gekozen voor de ICP-MS scan methode. Hierbij worden naast de beoogde metalen ook een (groot) aantal andere elementen meebepaald (bijvoorbeeld natrium).

Zoals blijkt in hoofdstuk 0 zijn de resultaten, beschouwd per element, niet altijd eenduidig. Dit in combinatie met het grootte aantal analyseresultaten (63 elementen) van één meting, maakt het soms lastig om een goede en eenduidige conclusie te trekken. In het onderzoek is dan ook meer gekeken naar de trend dan naar mogelijke individuele verschillen. Dit is gerechtvaardigd bij het zoeken naar één methode van voorbehandeling en analyse.

De ICP-MS scan is een betrouwbare meetmethode voor het semi-kwantitatief bepalen van metalen. De methode is minder geschikt om de absolute concentratie van een bepaald metaal vast te stellen. Indien het onderzoek zich zou richten op een specifiek element, zouden mogelijk deels andere keuzes zijn gemaakt. Omdat voor een groot aantal elementen nog geen data beschikbaar was over de concentratie in de onderzochte stromen, vormt dit geen grote belemmering.

Door de online dosering van interne standaard oplossing aan elke monster wordt naast rhodium ook (sporen)elementen van andere metalen toegevoegd. Een verhoging van de achtergrond concentratie metalen verkleint de betrouwbaarheid van de metingen. De meetresultaten zijn niet eenduidig over de mate van beïnvloeding door het doseren van de interne standaard oplossing met rhodium, bij het zo laag mogelijk meten van de concentraties metalen in de monsters. Er zijn verschillen gemeten, zowel in absolute als in relatieve zin, maar de verschillen zijn beperkt en veelal onder de rapportagegrens.

Rekening houdend met dat, conform het meetprotocol, altijd een blanco bepaling gedaan wordt waarop gecorrigeerd wordt, de detectielimiet en rapportagegrenzen en de naar verwachting (veel) hogere concentraties van de elementen in de te onderzoeken stromen, kan interne standaard oplossing bereid met standaard water gebruikt worden in het onderzoek naar metalen in de monsters van de waterketen en slib-eindverwerking. Om de kans op de mogelijk beïnvloeding van de meetresultaten bij het meten van lage concentraties elementen te reduceren, kan - in afwijking van LAM-076 - beter gekozen worden voor het bereiden van de interne standaard oplossing met ultrapuur water.

Bij de methodeontwikkeling is regelmatig gebruik gemaakt van counts in plaats van concentraties. Omdat zeker voor enkele metalen lage concentraties werden verwacht, is ook gekeken naar meetresultaten die onder de (statistische) rapportagegrens en/of detectielimiet vallen. Dit om zo veel mogelijk meerwaarde te creëren in combinatie met de verwachting dat in ieder geval enkele metalen in zeer lage concentraties aanwezig zullen zijn in de te onderzoeken stromen.

Er is besloten om voor de standaarden die gebruikt worden voor het maken van de ijklijn standaard water te gebruiken. De reden hiervoor is dat, naast een praktisch en financieel

aspect, de monsters zelf ook met standaard water worden verdund. Gezien de verhouding tussen het volume nodig voor de reeks aan verdunningen van het monster en de hoeveelheid water gedoseerd met de standaard additie, is de verstoring ten gevolge van het gebruik van standaard water in de standaarden voor de ijklijn verwaarloosbaar.

Het gebruik van (standaard, metaal arm, dan wel ultrapuur) salpeterzuur voor aanzuren leidt, bij metalen die in lage concentraties aanwezig zijn, mogelijk tot beïnvloeding van de meetresultaten. De mate van beïnvloeding is voor zoutzuur (in de hoeveelheden zoals toegepast bij het gebruik van koningswater voor ontsluiting) (veel) groter dan bij het gebruik van salpeterzuur. Omdat ontsluiten door aanzuren noodzakelijk is voor betrouwbare uitkomsten, heeft het gebruik van alleen salpeterzuur de voorkeur boven koningswater voor die stromen waar dat kan.

De waterige stromen bevatten relatief weinig deeltjes. Dit maakt het ontsluiten met (alleen) salpeterzuur mogelijk en wordt voorkomen dat zoutzuur de resultaten voor de waterige stromen (te veel) verstoort.

Voor stromen met een hoog gehalte aan deeltjes (als slib en vliegias) leidt destructie, aanvullend op het ontsluiten met koningswater, tot een significante verhoging van de gemeten concentraties elementen. Het koningswater is hierbij gemaakt met standaard salpeterzuur en standaard zoutzuur. Voor de waterige stromen (met een lager gehalte aan deeltjes) leidt destructie aanvullend op het ontsluiten met koningswater niet of nauwelijks tot verhoogde concentraties elementen.

De wens is om voor alle stromen eenzelfde meetprotocol te hanteren, zodat resultaten 1 op 1 onderling vergelijkbaar zijn en bijvoorbeeld gebruikt kunnen worden voor het opstellen van een massabalansen. Om te voorkomen dat zoutzuur de resultaten in de waterige stromen echter (te veel) verstoort, terwijl er geen duidelijke meerwaarde van zoutzuur voor de waterige stromen is, wordt voor het ontsluiten van waterige stromen van de wens van eenduidigheid afgeweken.

## 7 Conclusies en aanbevelingen

Uit het onderzoek naar de invloed die diverse parameters hebben op de achtergrond concentratie metalen blijkt:

- Bij het gebruik van (nieuwe) plastic monsterflessen is het vooraf spoelen van de monsterflessen met salpeterzuur niet nodig en zelfs minder gewenst.
- Standaard water (Ultrapuur water, 18,2 M $\Omega$ \*cm, geproduceerd bij KWR met een waterzuiveringsysteem van Veolia Water Technologies) is van een uitstekende kwaliteit en heeft de voorkeur - boven metaal arm water (Water - Trace select, for trace analysis (Honeywell)) - als verdunningswater, blanco en om mee te reinigen. Ultrapuur water (Water - ACS reagent, for ultratrace analysis (Sigma Aldrich)) beïnvloedt de resultaten meer en heeft voor de methodeontwikkeling geen meerwaarde.
- Passage van het 0,45  $\mu$ m membraanfilter beïnvloedt de meetwaarden. Rekening houdend met de noodzaak om een 0,45  $\mu$ m membraanfilter te gebruiken, de rapportagegrens van de elementen en de verwachte (veel) hogere concentraties van de elementen in de monsters van de waterketen en slib-eindverwerking en het gebruik van een procedureblanco leidt het gebruik niet tot grote bezwaren voor dit onderzoek.
- Het gebruik van een grof filter van cellulose is geschikt voor het onderzoek om onderscheid te maken tussen het gehalte elementen opgelost (en colloïdaal) en gebonden aan deeltjes groter dan 12 - 25  $\mu$ m.
- Het conform LAM-076 gebruiken van een interne standaard oplossing bereid met standaard water leidt mogelijk niet tot een te grote beïnvloeding van de te meten concentraties metalen in de monsters van de waterketen en slib-eindverwerking. Door een interne standaard oplossing te hanteren die, in afwijking van LAM-076, bereid is met ultrapuur water wordt de mogelijke beïnvloeding gereduceerd.
- Standaard (Suprapur, 65% (Merck)), metaal arm (TraceSELECT, 70% purified by redistillation > 99,999% trace basis metals basis (Sigma Aldrich)) en ultrapuur (TraceSELECT Ultra, for ultratrace analysis (Honeywell)) salpeterzuur bevatten verontreinigingen in de vorm van metalen. Standaard salpeterzuur volstaat voor het onderzoek, maar ultrapuur salpeterzuur is ook geschikt.
- Het gebruik van zoutzuur moet in de meetmethode zoveel mogelijk voorkomen of beperkt worden. Zowel metaal arm (TraceSELECT, 37%, 99,999% trace metals basis (Sigma Aldrich)) als in mindere mate standaard (Suprapur, 30% (Merck)) en ultrapuur zoutzuur (TraceSELECT Ultra, 30-35% , for ultratrace analysis (Honeywell)) bevatten metalen. Het standaard zoutzuur voldoet het beste.
- Koningswater gemaakt uit standaard salpeterzuur en standaard zoutzuur is het meest geschikt van de onderzochte kwaliteiten zuren voor het onderzoek naar metalen in de waterketen en slib-eindverwerking. Voor het ontsluiten en analyseren van metalen uit de waterige stromen is (standaard) salpeterzuur geschikter dan koningswater.
- Het conform LAM-059 inzetten van de multiwave voor destructie leidt voor stromen met een groot aandeel deeltjes ('slibachtige en vaste stromen') tot hogere gemeten concentraties elementen. Voor waterige stromen is deze invloed heel beperkt.
- Het voorschakelen van Collision Cell Technology geeft geen eenduidig resultaat en de verwachte meerwaarde is niet aangetoond, ook niet specifiek voor de elementen met een molmassa tussen de 40 en 80 M.

- KWR-huisvoorschrift LAM-076 en LAM-059 is geoptimaliseerd om zo betrouwbaar mogelijk lage concentraties metalen te meten in de monsters uit de waterketen en slib-eindverwerking. Het ontwikkelde meetprotocol is opgenomen in paragraaf 4.1 van dit rapport.
- Het gehalte van 63 elementen (waaronder metalen) is indicatief gemeten in vijf stromen uit de waterketen en slib-eindverwerking (membraanconcentraat van Oasen, influent, effluent en ontwaterd slib van de rwzi Amersfoort en vliegas van HVC) en weergegeven in Tabel 5-1.

Aanbevolen wordt:

- Nader onderzoek te verrichten naar de invloed van de interne standaard oplossing.
- Het gehalte rhodium, promethium, kwik en goud te bepalen in dezelfde stromen van de waterketen en slib-eindverwerking.
- Nader onderzoek naar het verschil tussen de resultaten van het meten met en zonder de inzet van Collision Cell Technology.
- Om, als een vervolgonderzoek zich specifiek richt op een bepaald metaal, te overwegen of een kwantitatieve ICP-MS methode gericht op enkele metalen en/of atomaire absorptiespectrometrie (AAS) geschikter is.
- Het meetprotocol uit paragraaf 4.1 te hanteren voor het meten van de concentratie in combinatie met speciatie van metalen in vijf hoofdstromen uit de waterketen en slib-eindverwerking (en enkele aanpalende stromen). Dit ten behoeve van doel 3 van fase 1 van dit onderzoek.

## 8 Referenties

Buijzer, de Edwin, Laura Snip, Elize Versteeg, Kees Roest, Terugwinnen zware metalen en zeldzame aardmetalen uit afvalwater en slib-eindverwerking, KWR-rapport 2016.021, februari 2016.

STOWA 2013-31 Verkenning mogelijkheden 'grondstof RWZI', december 2013.

LAM-059, Monstervoorbewerking van watermonsters door destructie met behulp van microgolven, KWR-huisvoorschrift, 2013.

LAM-076, Bepaling van 65 elementen in water en destruataten met behulp van inductief gekoppeld plasma en massaspectrometrie, KWR-huisvoorschrift, 2013.

List of critical raw materials for the EU, COM(2017) 490, Europese commissie, 13 september 2017.

Water – Toepassing van massaspectrometrie met inductief gekoppeld plasma – Deel 2: Bepaling van geselecteerde elementen inclusief uranium isotopen, NEN-EN-ISO 17294-2 (en), 2016.



## Bijlage I Elementen te analyseren met ICP-MS bij KWR

Atoommassa en element	Eenheid	Ondergrens NEN-EN-ISO 17294-2	Rapportagegrens KWR	
			water (µg/l)	destruaat (µg/l)
7Li	ppb		0,1	0,2
9Be	ppb		0,01	0,2
11B	ppb		5	10
23Na	ppb	10	10	200
24Mg	ppb	1 / 10	10	200
27Al	ppb		1	10
39K	ppb	50	10	200
44Ca	ppb		10	200
45Sc	ppb		1	1
47Ti	ppb		0,5	1
51V	ppb	1	0,05	1
52Cr	ppb		0,5	10
55Mn	ppb	3	0,05	0,2
56Fe	ppb		10	200
59Co	ppb		0,01	0,2
60Ni	ppb	1 / 3	0,1	1
65Cu	ppb		0,5	10
66Zn	ppb	1 / 2 / 3	0,5	10
71Ga	ppb		0,01	0,2
72Ge	ppb		0,01	0,2
75As	ppb		0,5	1
82Se	ppb	10	0,5	10
85Rb	ppb	0,1	0,01	0,2
88Sr	ppb	0,5 / 0,3	0,05	0,2
89Y	ppb	0,1	0,01	0,2
90Zr	ppb	0,2	0,05	1
93Nb	ppb		0,05	1
95Mo	ppb	0,5 / 0,3	0,05	1
101Ru	ppb	0,2 / 0,1	0,01	0,2
105Pd	ppb		0,02	0,2
107Ag	ppb		0,02	1
111Cd	ppb		0,01	0,2
115In	ppb	0,1	0,01	0,2
118Sn	ppb	1	0,05	0,4
121Sb	ppb	0,2	0,02	0,4

Atoommassa en element	Eenheid	Ondergrens NEN-EN-ISO 17294-2	Rapportagegrens KWR	
			water (µg/l)	destruaat (µg/l)
125Te	ppb	2	0,05	1
133Cs	ppb		0,01	0,2
137Ba	ppb		0,05	0,4
139La	ppb	0,1	0,01	0,2
140Ce	ppb		0,01	0,2
141Pr	ppb	0,1	0,01	0,2
146Nd	ppb	0,1	0,01	0,2
147Sm	ppb	0,1	0,01	0,2
153Eu	ppb		0,01	0,2
157Gd	ppb		0,01	0,2
159Tb	ppb	0,1	0,01	0,2
163Dy	ppb		0,01	0,2
165Ho	ppb	0,1	0,01	0,2
166Er	ppb		0,01	0,2
169Tm	ppb	0,1	0,01	0,2
172Yb	ppb	0,2	0,01	0,2
175Lu	ppb	0,1	0,01	0,2
178Hf	ppb		0,02	1
181Ta	ppb		0,02	0,4
182W	ppb	0,3	0,02	0,4
185Re	ppb	0,1	0,01	0,2
189Os	ppb		0,01	0,2
193Ir	ppb	0,1	0,01	0,2
195Pt	ppb	0,5	0,01	0,2
205Tl	ppb	0,2 / 0,1	0,01	0,2
208Pb	ppb	0,2 / 0,1	0,01	0,2
209Bi	ppb		0,05	1
232Th	ppb		0,1	0,2
238U	ppb	0,1	0,01	0,2

*Toelichting:*

- De eerste kolom bevat het symbool van de naam van het element, inclusief het bijbehorende atoomnummer, gevolgd door de eenheid waarin de concentratie gemeten wordt. De overige kolommen bevatten de rapportagegrenzen.
- De elementen in het blauw zijn de elementen die overeen komen met de lijst met kritieke en waardevolle metalen uit Tabel 1-1. Met paars zijn de elementen die overeenkomen met Tabel 1-2 gemarkeerd.



## Bijlage II Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

### ICP-MS

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry or ICP-MS is an analytical technique used for elemental determinations, ICP-MS technology is used because of its superior detection capabilities, particularly for the rare-earth elements (REEs).

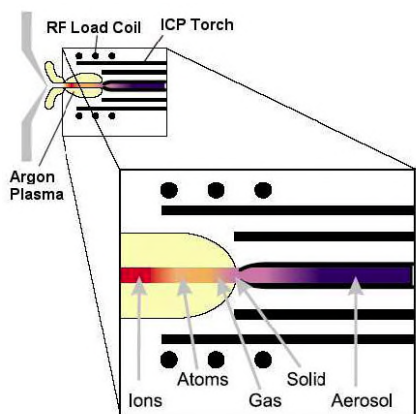


Figure: The ICP Torch showing the fate of the sample (Figure reproduced with permission from PerkinElmer, Inc.)

An ICP-MS combines a high-temperature ICP (Inductively Coupled Plasma) source with a mass spectrometer. The ICP source converts the atoms of the elements in the sample to ions. These ions are then separated and detected by the mass spectrometer.

The Figure above shows a schematic representation of an ICP source in an ICP-MS. Argon gas flows inside the concentric channels of the ICP torch. The RF load coil is connected to a radio-frequency (RF) generator. As power is supplied to the load coil from the generator, oscillating electric and magnetic fields are established at the end of the torch. When a spark is applied to the argon flowing through the ICP torch, electrons are stripped off of the argon atoms, forming argon ions. These ions are caught in the oscillating fields and collide with other argon atoms, forming an argon discharge or plasma.

The sample is typically introduced into the ICP plasma as an aerosol, either by aspirating a liquid or dissolved solid sample into a nebulizer or using a laser to directly convert solid samples into an aerosol. Once the sample aerosol is introduced into the ICP torch, it is completely desolvated and the elements in the aerosol are converted first into gaseous atoms and then ionized towards the end of the plasma.

### HR-ICP-MS

The use of high resolution or magnetic sector mass spectrometers has become more common in ICP-MS, allowing the user to eliminate or reduce the effect of interferences due to mass overlap. The Figure below shows a typical instrumental configuration used in high resolution (HR) ICP-MS. In this type of instrument, both a magnetic sector and an electric sector are used to separate and focus the ions.

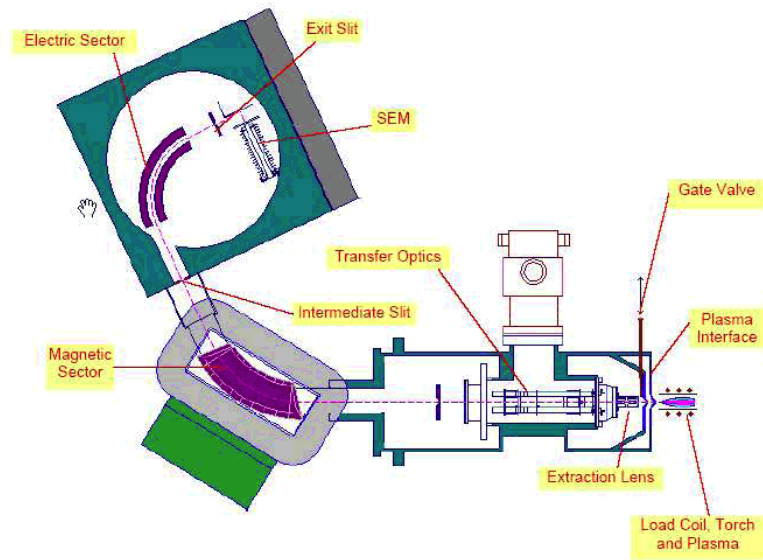


Figure: Reverse Nier-Johnson geometry used on the Finnigan ELEMENT HR-ICP-MS (Courtesy of Thermo Finnigan, San Jose, CA)

The next Figure shows the elements traditionally determined by ICP-MS and their approximate Instrumental Detection Limit (IDL) by using an ELAN 6000/6100 quadrupole ICP-MS.



Figure: Approximate detection capabilities of the ELAN 6000/6100 quadrupole ICP-MS (Courtesy of PerkinElmer, Inc.)

**Reference**

Ruth E, Wolf, Ph.D., Research Chemist, USGS/Central Region/Crustal Imaging & Characterization Team, March 2005.

### Collision/reaction cell

A collision/reaction cell is a device used in inductively coupled plasma mass spectrometry to remove interfering ions through ion/neutral reactions [1].

#### *Dynamic reaction cell*

The collision reaction cell known by the trade name dynamic reaction cell was introduced by Perkin-Elmer on their Elan DRC (followed by Elan DRC II and Elan DRC-e) instrument. The dynamic reaction cell is a chamber placed before the traditional quadrupole chamber of an ICP-MS device, for eliminating isobaric interferences [2][3][4][5]. The chamber has a quadrupole and can be filled-up with reaction (or collision) gases (ammonia, methane, oxygen or hydrogen), with one gas type at a time or a mixture of two of them, which reacts with the introduced sample, eliminating some of the interference.

The DRC is characterized by the following parameters, that can be modified: RPq (the corresponding q parameter from the Mathieu equation), RPa (the corresponding a parameter from the Mathieu equation), which refer to the voltage applied to the quadrupole rods and the gas flow of the reaction gas.

Ammonia gas is the best solution for the majority of interferences, but it is far from being the perfect gas. Sometimes, for specific isotopes, other gas must be used for better results or even mathematical correction, if no gas offers a satisfactory advantage.

#### *Collisional reaction interface (CRI) or mini-Collision/Reaction Cell*

The proprietary collisional reaction interface (CRI)[6][7] used in the Bruker ICP-MS Aurora M90 destroys interfering ions. These ions are removed by injecting a collisional gas (He), or a reactive gas (H<sub>2</sub>), or a mixture of the two, directly into the plasma as it flows through the skimmer cone and/or the sampler cone. Supplying the reactive/collisional gas into the tip of the skimmer cone induces extra collisions and reactions that destroy polyatomic ions in the passing plasma. Fundamentally CRI is a mini-Collision/Reaction Cell installed in front of the parabolic Ion Mirror optics.

#### *Axial field technology*

Axial field technology (AFT) is a patented improvement of DRC made by Perkin-Elmer, which consists in two supplementary rods placed in the DRC cell, smaller than normal quadrupole's rods, with the purpose of "pushing" the ions faster to the exit by generating a supplementary electric potential, minimizing the time needed for the gas to be in the DRC and improving analysis speed. The supplementary potential of the AFT rods does not contribute significantly to the global energy, but drastically improves ion passage time.

#### *Collision cell technology with kinetic energy discrimination*

Thermo Scientific's XSeries2 instrument utilizes a collision/reaction cell for interference removal, consisting of a non-consumable hexapole and chicane ion deflector, which takes the ion beam off-axis and leads to low instrument backgrounds of <0.5 integrated counts per second (icps) at vacant masses such as 5 and 220. This hexapole is inherently part of the Thermo lens system and is present in the ion path, regardless of the use of the collision cell. The collision/reaction gas mixtures can be 1% NH<sub>3</sub> in He, 7% H<sub>2</sub> in He and 100% H<sub>2</sub>, where the NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub> are reactive gases and the He is a collisional gas. The 3rd generation cell utilizes kinetic energy discrimination, which employs running the quadrupole bias slightly less

negative (more positive) than the hexapole bias. Polyatomic ions generated within the plasma can have larger atomic radii than analyte ions of similar mass, i.e., the interferent  $\text{NaAr}^+$  (mass 63) is larger than the analyte  $\text{Cu}^+$  (mass 63). Thus, when using a collisional/reactive gas mixture, these larger species undergo more collisions/reactions in the cell, in which they lose increasingly more energy, and are then excluded from the quadrupole mass filter by the kinetic energy barrier.

### **Octopole reaction system**

Another implementation of this type of interference removal is an octopole (instead of a quadrupole) collision cell, implemented by Agilent's 7500 series. The octopole reaction system (ORS) uses only helium or hydrogen and the volume of the cell is smaller than that of a DRC. The small molecules of helium and hydrogen collide with the large, unwanted polyatomic ions formed in the plasma and break them up into other ions that can be separated in the quadrupole mass analyser. However, unlike the DRC the ORC system is based only on collision reactions and not on chemical reactions.

(Wikipedia, 1 mei 2017)

### **References**

1. Yip, Y.; Sham, W (2007), "Applications of collision/reaction-cell technology in isotope dilution mass spectrometry", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26: 727, doi:10.1016/j.trac.2007.03.007.
2. V, Baranov; S, Tanner (1999), "A dynamic reaction cell for ICP-MS, Part 1: The rf-field energy contribution in thermodynamics of ion-molecule reactions", *J, Anal, At, Spectrom*, 14: 1133-1142, doi:10.1039/a809889a.
3. S, Tanner; V, Baranov (1999), "A dynamic reaction cell for ICP-MS, Part 2: Reduction of interferences produced within the cell", *J, Am, Soc, Mass Spectrom*, 10: 1083-1094, doi:10.1016/S1044-0305(99)00081-1.
4. *A beginner's Guide to ICP-MS R*, Thomas.
5. S, Tanner; V, Baranov; D, Bandura (2002), "Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review", *Spectrochimica Acta B*, 57: 1361-1452, Bibcode:2002AcSpe,,57,1361T, doi:10.1016/S0584-8547(02)00069-1.
6. I, Kalinitchenko, Patent Application under the Patents Cooperation Treaty WO 2004/012223 A1.
7. Wang, XueDong; Iouri Kalinitchenko, *Principles and performance of the Collision Reaction Interface for the (pdf)*, Varian, Retrieved 2009-01-20.