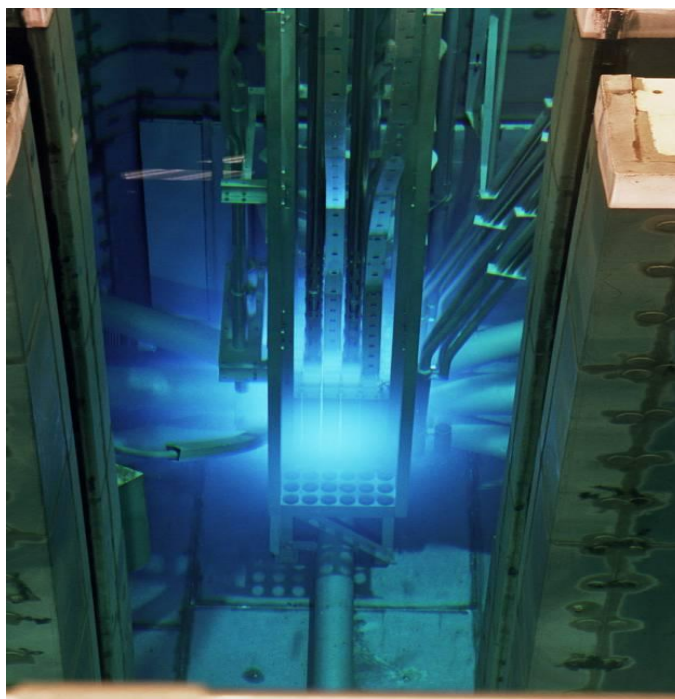


Afstudeerverslag

Reactor Instituut Delft

*Robuustheidsbepaling L-cysteïne toevoeging t.b.v.
totaalkwikk bepaling met Instrumentele Neutronen
Activeringsanalyse*



Datum
Auteur

dinsdag 30 augustus 2016
Benjamin Bildirici

Afstudeerverslag

Robuustheidsbepaling L-cysteïne toevoeging t.b.v. totaalkwikbepaling met
Instrumentele Neutronen Activeringsanalyse

Student**Benjamin Bildirici**

1072675

Opleidingsinstituut**Hogeschool Leiden**

Zernikedreef 11

2333 AD Leiden

Stagedocent

Dr. Karsten Kaspers

Afstudeerinstituut**Reactor Instituut Delft**

Mekelweg 15

2629 JB Delft

Afdeling

Faciliteiten & Services: INAA

Afstudeerperiode

oktober 2015 – april 2016

Afstudeerbegeleider

Dr. Menno Blaauw

Inhoud

Afkortingenlijst	6
Abstract	7
1 Inleiding	8
1.1 Aanleiding	8
1.2 Doelstellingen	8
1.3 Verwachtingen	9
2 Theoretisch kader	10
2.1 Methylnkwik	10
2.1.1 Methylnkwik L-cysteïne complex	10
2.2 Referentiematerialen	10
2.3 Activering	11
2.4 Radioactiviteit	13
2.5 Gamma-spectrometrie	14
2.5.1 Interacties in het meetkristal	14
2.6 Activeringsanalyse	16
2.7 Monsteropwerking	17
3 Onderzoeksparemeters	18
3.1 Elementkalibratie	18
3.2 Invloed van bestraaltijd	20
3.3 Optimalisatie L-cysteïne toevoeging	21
3.4 Andere referentiematerialen	21
3.5 Coaten monstercapsules	21
3.6 Minimale hoeveelheid L-cysteïne	21
3.7 Multi-element analyse	22
4 Experimenteel	23
4.1 Elementkalibratie	23
4.2 Invloed van bestraaltijd	24
4.3 Optimalisatie L-cysteïne toevoeging	24
4.4 Andere referentiematerialen	25
4.5 Minimale hoeveelheid L-cysteïne	26
4.6 Multi-element analyse	26
5 Resultaten en discussie	27
5.1 Elementkalibratie	27
5.2 Invloed bestraaltijd	28
5.3 Optimalisatie L-cysteïne toevoeging	32
5.3.1 Vervaardigen poedermengsel	32
5.3.2 Hoeveelheden	33

5.3.3	Aanbrengwijze	34
5.3.4	Coaten monstercapsules	34
5.4	Herleidbaarheid verliezen en multi-element analyse	35
5.4.1	Herleidbaarheid verliezen	35
5.4.2	Multi-element analyse	36
5.5	Invloed andere matrices	38
5.5.1	Toetsing resultaten invloed andere matrices	38
5.5.2	Resultaten invloed andere matrices	38
6	Conclusies en aanbevelingen.....	43
6.1	Conclusies	43
6.2	Aanbevelingen.....	44
7	Referenties	45
8	Bijlagen.....	I
8.1	Inweeg experiment invloed bestraaltijd	I
8.2	Inweeg experiment optimalisatie poedermengselmethode.....	I
8.3	Inweeg experiment herleidbaarheid verliezen	II
8.4	Inweeg experiment invloed andere matrices	II

Afkortingenlijst

ADC	analog-digital converter
BP3	Buizenpost 3 (bestralingsfaciliteit)
Bq	Becquerel
DEMO	Dienst Elektronische Mechanische Ontwikkeling
eV	Elektronvolt
HDPE	high-density polyethylene
INAA	Instrumentele Neutronen Activeringsanalyse
MCA	multi channel analyzer
NORT	gammaspectrometrie detector
NOW	gammaspectrometrie detector
NPT	gammaspectrometrie detector
RID	Reactor Instituut Delft

Abstract

This paper describes the robustness determination and optimization of L-cysteine addition for total mercury content determination by Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA).

Instrumental Neutron Activation Analysis is an analysis technique to measure concentrations of chemical elements regardless of their chemical and physical state. Samples are being irradiated with neutrons originating from a nuclear reactor. After capturing a neutron, the atom becomes instable and emits different kinds of radiation, of which gamma radiation is one. Semi-conductor spectrometers are used to measure these gamma-rays. INAA has shown to be sensitive enough to quantify mercury, however loss of mercury takes place during irradiation. Previous research has shown that adding L-cysteine to DORM-2 reference material eliminates mercury content loss. This occurs during irradiation which leads to heating of samples. The result is evaporating of volatile methyl mercury. This outcome has not been shown in different matrices or other sample preparation and measurement parameters. In the current method no extra procedure is performed to reduce Hg loss. Hence, recoveries of around sixty percent were determined for mercury content determination.

In order to meet the necessity of adding mercury content determination in samples to the multi-element analysis, an existing method was expanded.

Element calibration of mercury on all laboratory of INAA spectrometers was planned to be carried out. However due to long-term adjustments to the NPT spectrometer and faulty neutron source, the calibration is yet to be executed.

The influence of irradiation time on the loss of mercury was determined. This was found to be instantaneous, meaning that already at the minimum amount of time which is available at the neutron source, the measured mercury content was too low as compared to the certified value. Without addition of L-cysteine, therefore, methyl mercury in a reference material or sample cannot be determined reliably.

The powder solution with crushed L-cysteine powder added during sample preparation led to the best results. Attempts to omit several steps of this method contributed to lower measured mercury content i.e. more loss of mercury.

Using too little L-cysteine for the powder solution method can also likewise lead to less containment of mercury content. Adding a small amount of L-cysteine on top of and underneath samples does not suffice, its outcome is lower measured mercury content, especially when the total amount of mercury consists of methyl mercury, such as in animal tissue.

After thorough literature research, coating the used sample capsules with L-cysteine was deemed too impractical, expensive and therefore not an option.

Surrounding samples with L-cysteine blanks in the irradiation facilities has not led to the expected effect: lost mercury originating from the nearby samples did not get trapped in the blanks. This approach therefore was found not to be an option.

The used L-cysteine was tested for impurities and its effects on the multi-element analysis. Traces of several elements were found to be present. However these small traces did not have a negative influence on the content determination of the multi-element analysis.

The addition of the L-cysteine powder mixture for routine determination of mercury content is robust enough to be implemented and a candidate for method calibration and validation.

1 Inleiding

1.1 Aanleiding

Het laboratorium voor Instrumentele Neutronen Activeringsanalyse (INAA) voert in opdracht van haar klanten op routinematige basis kwantitatieve bepalingen uit van de meeste elementen in het periodiek systeem. Hiervoor gelden verschillende analyseprotocollen welke afhankelijk zijn van onder andere de halfwaardetijden van de uit de gevraagde elementen opgewekte radionucliden en de matrices waarin deze zich bevinden. Een aantal elementen kunnen wel bepaald worden maar zijn niet gekalibreerd en worden derhalve niet gerapporteerd. Kwik is een van deze elementen, in het bijzonder voor de matrices waarin kwik in gemethyleerde vorm aanwezig is. Gedurende de bestraling vindt verlies van het vluchtige methylkwik plaats waardoor het gemeten totaal kwikgehalte afneemt.

Uit eerder intern onderzoek is gebleken dat het toevoegen van een L-cysteïne poeder aan monstermateriaal het verlies van methylkwik gedurende activering tot een acceptabel percentage terugdringt. Dit is enkel vastgesteld bij gebruik van het referentiemateriaal DORM-2.^[1]

Het in dit verslag beschreven onderzoek omvat twee delen: de kalibratie van detectoren voor het element Hg en de bepaling van de robuustheid van L-cysteïne toevoeging.

Een kalibratie van het element kwik op alle gebruikte detectoren van het laboratorium voor INAA dient te worden uitgevoerd omdat onbekend is wanneer de vorige kalibratie heeft plaatsgevonden. Een nieuwe kalibratie zal leiden tot een accuratere methode welke als mogelijk bijkomend voordeel een lagere detectiegrens oplevert.

Het uitgangspunt van de robuustheidsbepaling van L-cysteïne additie is een gebruiksvriendelijke en betrouwbare methode welke aan de huidige multi-element analyses kan worden toegevoegd.

Andere factoren welke een invloed kunnen hebben op de verliezen zullen ook worden onderzocht.

Dit moet leiden tot een geoptimaliseerde methode welke door het laboratorium voor INAA kan worden gebruikt.

Na bestraling van een monster nemen de Hg-atomen een neutron op en worden instabiel c.q. radioactief. Om stabiel(er) te worden zenden de geëxciteerde nucleï deeltjes en/of energie uit.

Vanwege de meetbaarheid zal voornamelijk naar het radionuclide Hg-203 worden gekeken. Deze heeft een relatief lange halveringstijd van circa 46 dagen. Vanwege de specifieke energie en de halveringstijd zal dit nuclide weinig hinder ondervinden van spectrale interferentie.

Dit is vooral belangrijk omdat het verwachte kwikgehalte in monsters relatief laag zal zijn. Daarnaast zullen andere elementen welke ook aanwezig- en geactiveerd zijn in het monstermateriaal reeds zijn vervallen.

1.2 Doelstellingen

Het doel van dit onderzoek is door het vaststellen van de robuustheid van L-cysteïne additie aan monsters de opname van totaal kwik bepaling binnen het geaccrediteerde kwaliteitssysteem voor INAA mogelijk te maken. Dat wil zeggen dat de analyse van kwik aan een van de bestaande standaard protocollen kan worden toegevoegd zodat de resultaten aan klanten kunnen worden gerapporteerd. De resultaten van voorgaand onderzoek zullen de basis vormen voor dit onderzoek.

De onderzoeksvraag is als volgt geformuleerd:

Hoe robuust is de toevoeging van een L-cysteïne poedermengsel voor de routinematige analyse van totaal kwikgehaltes in monsters?

De bepaling van de robuustheid zal bestaan uit het beantwoorden van de volgende vragen:

- In hoeverre is de bestraaltijd (activeringsduur) van invloed op het verlies van (methyl)kwik?
- Hoe kritisch is het vervaardigen van het poedermengsel?
- Welke invloed heeft de toevoeging van L-cysteïne op andere matrices?
- Is het coaten van monstercapsules al voldoende?
- Is het aanbrengen van een kleine hoeveelheid boven- en onder het monster voldoende?
- Leidt een te kleine hoeveelheid L-cysteïne wederom tot grote verliezen?
- Is door toevoeging van L-cysteïne in de blanco, het verlies bij een monster met onbekende gehalten te herleiden?
- Heeft deze toevoeging een nadelige invloed op andere elementen in de multi-element analyse?

Kalibratie van het element kwik op de gebruikte gammaspectrometrie detectoren dient eveneens te worden uitgevoerd. Tevens is nog niet bekend of het L-cysteïne zelf bijdraagt aan een verhoging van het bepaalde kwikgehalte.

Voor de determinatie van de robuustheid van de analysemethode zal met gecertificeerde referentiematerialen met een verscheidenheid aan matrices en met praktijkmonsters van het laboratorium voor INAA worden gewerkt. Na afloop van dit onderzoek zal een geoptimaliseerde methode voor de bepaling van totaal kwik met Instrumentele Neutronen Activeringsanalyse worden geïmplementeerd.

1.3

Verwachtingen

Naarmate langer zal worden bestraald gaat er vermoedelijk meer analiet verloren. Een exponentiële afname als functie van bestraaltijd wordt verwacht. Stappen van de poedermengselmethode achterwege laten zal leiden tot meer verliezen omdat de verdeling van het L-cysteïne tussen het monster niet meer optimaal is. Ook wordt niet verwacht dat de toevoeging van L-cysteïne leidt tot minder nauwkeurige resultaten in andere matrices vanwege het gebruik van INAA.

Het coaten van monstercapsules zou de makkelijkste oplossing zijn tegen Hg verlies. Het prepareren of vinden van een derde partij welke de coating zou kunnen uitvoeren zal niet gemakkelijk gaan. Een kleinere hoeveelheid L-cysteïne boven en onder het monster aanbrengen zal bij monsters met veel organisch kwik onvoldoende zijn en leiden tot grote verliezen. Het gebruiken van L-cysteïneblanco's om verdampt Hg lokaal te binden zal maar een klein percentage van het totaal verloren geraakte element zijn. Het gebruikte L-cysteïne zal zuiver genoeg zijn om geen nadelige invloed op andere elementen in de multi-element analyse te hebben.

Met een optimale hoeveelheid poedermengsel zal zelfs bij maximale bestraaltijd het vluchtige methylkwik worden gebonden. Een bepaling van het totaal kwikgehalte in monsters met behulp van INAA zal in overeenstemming met de geëiste prestatiekenmerken worden toegevoegd aan de bestaande multi-element analyse.

2 Theoretisch kader

In dit hoofdstuk wordt de relevante achtergrondinformatie van dit onderzoek met behulp van literatuurbronnen uitgelegd.

2.1 Methyلكkwik

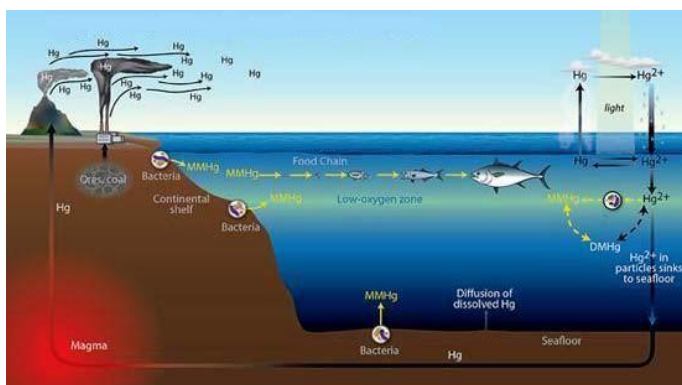
Methyلكkwik (MeHg) is een verbinding tussen het overgangsmetaal kwik en een methylgroep. Dit kation (CH_3Hg^+) dat aanwezig is in aquatische matrices is als ionogene verbinding grotendeels aan het aanwezige zwevend stof gebonden omdat het niet oplost in water.

Mits ongebonden is methyلكkwik een zeer vluchtig component. Het is lipofiel en bindt gemakkelijk aan eiwitten. Tevens kan het als positief geladen ion zich binden aan anionen zoals chloride, hydroxide en in het bijzonder thiol- groepen van aminozuren.^[2]

Elementair kwik is alom aanwezig in de natuur, circa 5.000-8.000 ton per jaar wordt globaal uitgestoten door natuurlijke evenals antropogene bronnen.^[3]

In de natuur ontstaat methyلكkwik ten gevolge van biologische methylatie van elementair kwik door micro-organismen. Door grootschalige kwikemissie is methyلكkwik wijdverspreid over de Aarde.

De Hg^{2+} deeltjes die vrijkomen vanaf de emissiebron kunnen over grote afstanden door de atmosfeer worden getransporteerd voordat het neerslaat en in de natuur terechtkomt (figuur 2.1). Hierbij kunnen deze deeltjes na precipitatie lokaal methyleren wat traceren van de emissiebron bemoeilijkt. De referentiedosis voor volwassenen is een inname van niet meer dan 0,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ per dag methyلكkwik, opgesteld door Amerikaanse milieuwetgeving.^[4]



Figuur 2.1 methyلكkwik cyclus in het ecosysteem^[5]

2.1.1 Methyلكkwik L-cysteïne complex

Bij bestraling van een monster kan de temperatuur in de capsule oplopen tot veertig graden Celsius. Het aanwezige methyلكkwik raakt hierdoor vluchtig en diffundeert door de monstercapsule waardoor verliezen optreden.

L-cysteïne is een van de twintig natuurlijke aminozuren. Het molecuul heeft een carbonzuur-, amine- en thiolgroep als functionele groepen. Laatstgenoemde heeft een hoge affiniteit voor zware metalen als Hg, Pb en Cd. In aanwezigheid van metaalionen gedragen thiolgroepen zich als liganden om een overgangsmetaal-thiol complex te vormen.^[6]

2.2 Referentiematerialen

In voorgaand onderzoek is vastgesteld dat toevoeging van L-cysteïne leidde tot een significante afname van kwikverlies gedurende de bestraling, resulterend in acceptabele bepaling van de gehalten. Hiervoor werd gebruik gemaakt van een biologische matrix - hondshaai lever (DORM-2) - welke een "worst case scenario" voorspiegelde vanwege het zeer grote gehalte aan organisch kwik in verhouding tot de anorganische vorm, respectievelijk 96 en 4 procent. In matrices zoals metaal, plastic en menselijk/weefsel met andere verhouding anorganisch/organisch kwik is deze bevinding nog niet getoetst.

Activering

Een atoomkern welke is getroffen door een neutron kan dit elementaire deeltje absorberen. Hierop volgt de emissie van deeltjes en een energieoverschot in de vorm van fotonen. De neutronenbron is bij het laboratorium voor INAA de kernreactor van de TU Delft. Deze produceert neutronen met verschillende energieklassen. Het merendeel hiervan is, na afremming door water van 40 graden Celsius, in evenwicht met de omgeving en heeft dezelfde kinetische energie als de moleculen van het water. Deze worden dan ook thermische neutronen genoemd.

Een thermisch neutron kan bij bestraling worden ingevangen door een atoomkern. Bij deze interactie ontstaat een geëxciteerde atoomkern. De geëxciteerde toestand is ongunstig en het zal vrijwel direct de-exciteren naar een minder instabiele toestand. Dit geschiedt door emissie van een of meerdere karakteristieke *prompte* gamma fotonen. In de meeste gevallen is de minder instabiele toestand nog steeds een radioactieve kern. De nieuw gevormde radioactieve kern vervalt nu door emissie van een elektron of positron en een of meerdere karakteristieke gamma fotonen. De snelheid waarmee dit proces plaatsvindt is karakteristiek voor het radioactieve isotoop. De vervalsnelheid bepaalt de halfwaardetijd.

Activering van de atomen heeft grote invloed op de detectie. Als algemene vuistregel wordt de halfwaardetijd van een element in acht genomen en aan de hand daarvan de bestraaltijd bepaald. Als de bestraaltijd langer is dan de halveringstijd van het geactiveerde nuclide treedt het *verzadigingseffect* op. De geactiveerde atomen zijn tijdens de activering reeds bezig met vervallen. Als evenveel atomen vervallen als geactiveerd worden is er sprake van verzadiging.

Tevens hangt de meting van radionucliden af van de aangehouden wachttijd. In deze periode is het de bedoeling dat nucliden welke zijn geactiveerd maar niet van belang zijn vervallen zodat deze geen invloed hebben op de elementen van belang. Bij kortlevende radionucliden is een korte bestraaltijd en wachttijd voldoende omdat langlevende radionucliden niet interfereren omdat deze nog niet genoeg zijn geactiveerd. Een te lange wachttijd leidt tot een significante afname van de activiteit van het gewenste element en zal derhalve minder goed te detecteren zijn.

Omdat er geen eenvoudig verband is tussen de trefkans en eigenschappen van de atoomkern is een nieuwe eigenschap voor iedere atoomkern gedefinieerd. Deze wordt uitgedrukt in vierkante meters of barns ($1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$) en is afhankelijk van de reactie (n, α), (n, γ), en diverse anderen) en van de energie van het neutron. De kans R dat een atoomkern wordt geraakt door een van de neutronen per tijdseenheid wordt gegeven door de volgende formule (zie vergelijking 2):

$$R = \phi \sigma$$

Vergelijking 2. kans op treffen atoomkern door neutron per tijdseenheid

Waarin σ de werkzame doorsnede van de kern is en ϕ het aantal neutronen per vierkante meter per seconde, ofwel de *neutronenflux*.

Om te achterhalen hoeveel atoomkernen per seconden geraakt wordt kan de formule in vergelijking 3 worden gebruikt.

$$dN/dt = \phi \sigma N_1$$

Vergelijking 3. Aantal getroffen atoomkernen per seconde

Hierbij is N_1 het aantal atoomkernen dat het monster bevat.

Bij een bestralingsduur met een tijd van seconden T , is het aantal N_2 kernen dat geraakt wordt:

$$N_2(T) = \phi \sigma N_1 T$$

Vergelijking 4. Het aantal getroffen kernen bij een bestralingsduur van een bepaalde tijd

Ook kan het oorspronkelijk aantal atomen van een element in een monster worden berekend.

$$N = \frac{c w N_{Av}}{M}$$

Vergelijking 5. Het oorspronkelijk aantal atomen uit een monster

Hierbij is c de concentratie van het element, w het monstergewicht, N_{Av} het getal van Avogadro en M vanzelfsprekend de molaire massa van het desbetreffende element. De werkzame doorsnede voor neutronenvangst is isotoopspecifiek en derhalve dient daar rekening mee te worden gehouden. De fractie atomen van een bepaald isotoop wordt uitgedrukt als isotopische abundantie θ .^[7]

$$N_1 = \frac{cw\theta N_{Av}}{M}$$

Vergelijking 6. aantal atomen per isotoop van een bepaald element

Radioactiviteit

Middels het beschieten van atomen met neutronen worden eerstgenoemde *geactiveerd*. Vanwege de veranderde proton/neutron verhouding raakt een atoom instabiel en tracht door middel van emissie van deeltjes te vervallen naar een stabiel(er)e toestand. De mate waarin het aantal atomen per seconde *desintegreert* wordt uitgedrukt in Becquerel (Bq). Oftewel, de afname van het aantal radioactieve kernen per tijdseenheid. Deze grootte noemt men de *activiteit*. Deze activiteit is evenredig met het aantal aanwezige kernen. De benodigde tijd om het aantal actieve kernen van het betreffende nuclide te halveren is een constante, de *halveringstijd*. Dit verschijnsel is karakteristiek voor een radionuclide en kan zeer sterk uitlopen, van fracties van milliseconden tot miljarden jaren. Zie vergelijking 1 voor de formule welke dit beschrijft.

$$A(t) = A_{(0)} \cdot \frac{1}{2}^{\frac{t}{T_{1/2}}}$$

Vergelijking 1. radioactief verval formule

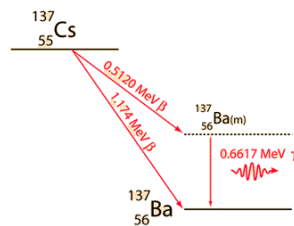
$A_{(0)}$ = begin activiteit

t = gemeten tijdstip

$T_{1/2}$ = halfwaardetijd

Het vervalproces is een *spontaan* fenomeen - kortom, niet beïnvloedbaar - welke alleen kan plaatsvinden bij een overschot aan energie. Deze energieën worden uitgedrukt in elektronvolt (eV). De samenstelling en energietoestand bepalen of een kern stabiel is of instabiel en ook de wijze van verval. Kernen kunnen een overschot aan protonen (α , β^+ -straling), neutronen (β^- -straling) en/of energie (γ -straling) bezitten. Elke toestand op zich leidt tot een bepaalde vorm van verval. De gemeenschappelijke factor welke deze factoren bezitten is dat er immer sprake is van een overgang van een hoger naar een lager energieniveau.

Niet altijd is een kern na α - of β -verval direct stabiel of in de grondtoestand, maar wel in bezit van een overschot aan energie. Derhalve volgt meestal nog emissie van elektromagnetische straling om dit overschot kwijt te raken. Deze vorm van straling wordt γ -straling genoemd. Hierbij wordt uit de kern een foton uitgezonden, het γ -foton. Bij γ -verval verandert de samenstelling van de kern niet.^[8]



Figuur 2.4.1 vervalschema ^{137}Cs ^[9]

In figuur 2.4.1 is het verval van het radionuclide $^{137}\text{Cesium}$ weergegeven. Deze zendt β -straling uit met twee verschillende energieën. Het is in staat om direct te vervallen naar het stabiele $^{137}\text{Barium}$. Bij het uitzenden van 0,51 MeV wordt een intermediair gevormd, namelijk $^{137m}\text{Barium}$. Deze bevindt zich in een *metastabiele* toestand. Dat wil zeggen dat het nog een overschot aan energie heeft. Het radionuclide emitteert bij 0,66 MeV een γ -foton waardoor het kan vervallen in het stabiele $^{137}\text{Barium}$.

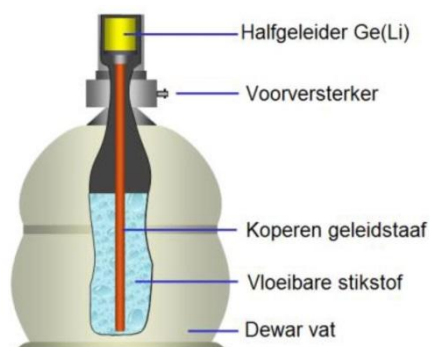
2.5

Gamma-spectrometrie

Na de activering en wachttijd vindt de detectie plaats welke geschiedt door middel van gamma-spectrometrie.

Middels halfgeleiderdetectoren (meestal Germanium-kristallen) vindt de opname van een γ -spectrum plaats. Het halfgeleidermateriaal isoleert elektriciteit maar wordt even geleidend bij absorptie van een foton in het kristal. Vanwege de geleidende natuur van het materiaal bij kamertemperatuur wordt het kristal met vloeibaar stikstof gekoeld zodat niet teveel geleiding optreedt en detectorruis minimaal is. Het doel hiervan is verlaging van de achtergrond van het spectrum.

Als gedurende de analyse een foton binnenkomt wordt het kristal even geleidend, dit



kan met elektronische schakelingen worden gedetecteerd. Door een hoogspanning op het kristal te zetten en de stroom welke door het kristal loopt te meten, kan bij inslag van een foton een stroompuls worden geregistreerd. Anders gezegd, een γ -foton maakt een aantal elektronen vrij in het halfgeleidermateriaal. De eerst vrijgekomen, snelle elektronen veroorzaken door botsingen verdere ionisaties waardoor meer elektronen vrijkomen. Vanwege de hoogspanning over het kristal en de vrijgekomen elektronenwolk gaat er een stroompuls lopen. Het aantal elektrische pulsen per tijdseenheid is een maat voor de activiteit.

Figuur 2.5.1 Schematische weergave Ge(Li)-detector

De mate waarin het Ge-kristal geleidend wordt is recht evenredig met de afgegeven energie van het geabsorbeerde foton. Dit geldt ook voor de grootte van de vrijgekomen lading. Deze wordt, na versterking, gemeten en door een ADC (analog-digital converter) omgezet in een numerieke waarde. Een MultiChannel Analyzer (MCA) registreert de frequentie waarmee een waarde door de ADC wordt aangeleverd. Uiteindelijk wordt een histogram verkregen met *kanaalnummers* op de x-as en het aantal pulsen bij een bepaald kanaal op de y-as. Oftewel, een γ -spectrum.

In het γ -spectrum worden middels een softwaresysteem de piekoppervlaktes en piekenergieën gemeten. De volgende stap is identificatie welke door vergelijking van de gamma-energieën met gecatalogiseerde waarden geschiedt.

De energie ontvangen door de detector dient nog te worden geijkt. Daarbij wordt de relatie tussen kanaalnummers van de MCA en energie vastgesteld middels meting van een bekende stralingsbron. De pieken hiervan worden herkend aan het patroon. Hiermee kunnen uiteindelijk pieken worden herkend in spectra van onbekende materialen, omdat de gamma-fotonen van een geactiveerd element karakteristieke energieën bevatten.

2.5.1

Interacties in het meetkristal

De energie welke de gamma-fotonen hebben zegt veel over de wisselwerkingen die zullen plaatsvinden. Bij het *foto-elektrisch effect* zal een foton al zijn energie in één keer afgeven aan het detectormateriaal. Daarnaast kan het *Comptoneffect* optreden. Hierbij wordt een deel van de fotonenergie afgegeven en de resterende energie gebruikt om onder een bepaalde hoek af te buigen c.q. verstrooien. Het resterende foton kan aan de detector ontsnappen. De afgegeven energie wordt onder een ander kanaalnummer door de detector geregistreerd en leidt zodoende tot een verhoging van de ondergrond. Als een hoogenergetisch (>1022 keV) gamma-foton dicht langs een zware atoomkern scheert verdwijnt het foton en twee deeltjes worden gevormd, het *elektron-positron* paar. Deze deeltjes zijn exact het tegenovergestelde van elkaar (een positief en negatief elektron), oftewel antimaterie. De vorming van dit paar heeft een karakteristieke vormingsenergie van 1022 keV, het energieoverschot van het foton wordt als kinetische energie aan het positron-elektronpaar gegeven, die het aan de detector afgeven. Het positron zal na afremming (afgifte aan detector) *annihileren*. Dat wil zeggen botsen met een willekeurig elektron waardoor beiden worden opgeheven onder emissie van twee annihilatie-fotonen, van 511 keV. Deze kunnen ontsnappen aan het detectorkristal.

Vanwege de vorm van de detectorkop en omdat deze niet volledig om het monster heen zit worden nimmer alle fotonen gedetecteerd. Daarnaast zijn er ook fotonen welke door de detector heen vliegen zonder interactie doordat deze een hoog penetrerend vermogen bezitten. Het aantal fotonen welke wel worden geabsorbeerd is gelijk aan het rendement van de detector.

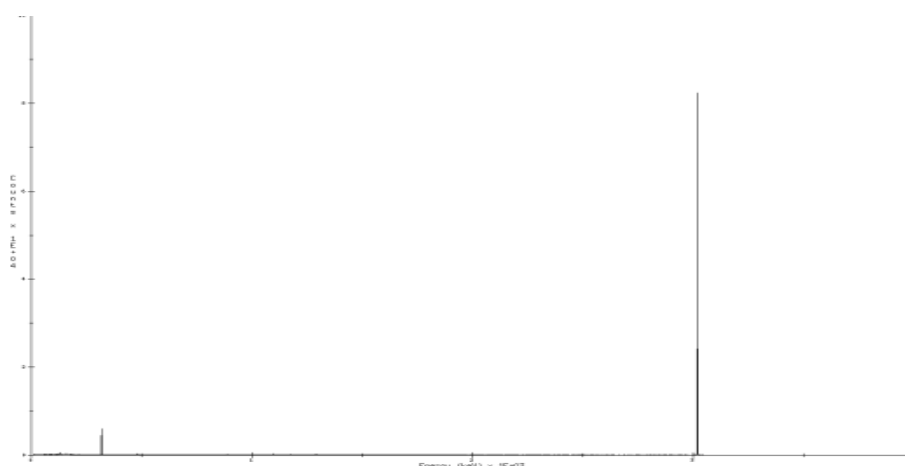
2.6

Activeringsanalyse

Gedurende het activeringsproces komen meerdere soorten nucleaire straling vrij, waaronder γ -straling. Deze is per radionuclide specifiek en op basis van de energie van de fotonen kan het gevormde nuclide worden geïdentificeerd. Tevens is de halfwaardetijd karakteristiek en daarmee een additioneel identificatiemiddel.

Nadat de activering en het wachten heeft plaatsgevonden kan de radioactiviteit in het monster worden gemeten met behulp van γ -spectrometrie. Hierbij is te zien welk licht (d.w.z. emissie fotonen) werd uitgezonden door de vervallende atoomkernen. Het betreffende licht is niet zichtbaar; de hoeveelheid energie van elk gedetecteerd foton wordt gemeten.

Tot slot worden de concentraties van de elementen berekend uit de piekoppervlaktes, piekenergieën, de neutronenflux, de bestralingsduur, wachttijd en meettijd.



Figuur 2.6.1. Voorbeeld willekeurig gamma spectrum

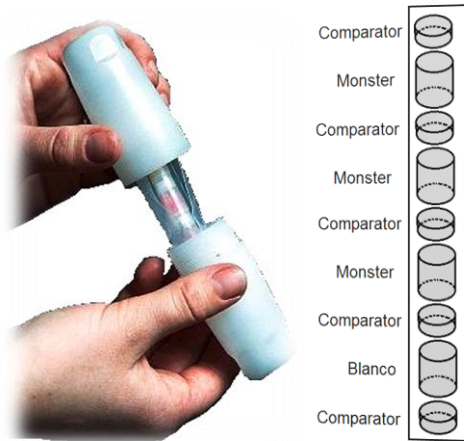
Activeringsanalyse is daarmee een chemische analysetechniek omdat kwantificatie mogelijk is. Vanwege de specifieke processen die hierbij optreden is het voor veel elementen ook een zeer gevoelige techniek. Deze processen zijn nucleaire transitieën in plaats van elektrische, dus de techniek is normaliter ongevoelig voor chemische toestand. Tevens is de aggregatietoestand van een monster niet van belang en hoeft - normaliter - geen monstervoorbewerking uitgevoerd te worden.

Een ander verschil ten opzichte van doorsnee analysetechnieken is de wijze waarop de concentratie van een bepaald element wordt bepaald. Middels het vaststellen van de concentratie van een bepaalde isotoop, kan met behulp van de isotoopverhouding van het bijbehorende element de totaalconcentratie van het element worden bepaald.^[7]

Na opname van een spectrum kan met behulp van de bepaalde piekoppervlakte worden gekwantificeerd. Eerstgenoemde is recht evenredig met de concentratie van het te bepalen element en de neutronenflux waarmee het monster is bestraald (zie vergelijking 6). Aan weerszijden van een monster wordt een fluxmonitor mee bestraald. Dit is een standaard met een bekende samenstelling. Door de bekende concentratie van de fluxmonitoren kan het aantal neutronen waarmee de monsters zijn bestraald worden berekend.

Monsteropwerking

Voorafgaand aan de bestraling dienen de monsters te worden ingewogen in polyethyleen capsules, die op hun beurt verpakt worden in geseald polyethyleen folie om een "slangetje" te maken. Ten slotte in polyethyleen bestralingscapsules genaamd Rabbits, worden gedaan. Per monster wordt een comparator toegevoegd.



Figuur 2.7.1. links de bestraalcapsule "Rabbit" met daarin het "slangetje" afgebeeld met daarnaast de wijze van inpakken

In dit hoofdstuk wordt nader ingegaan op de variabelen van het onderzoek en de bijbehorende relevante theorie van de uitgevoerde experimenten.

Alle experimenten moeten uitgevoerd worden met een precisie van beter dan 0,5%, omdat die grens als verwaarloosbaarheidsgrens gehanteerd wordt door het lab voor INAA. Van duplo-experimenten is dan ook de verwachting dat ze binnen 0,5% reproduceren.

3.1

Elementkalibratie

Het kwantificeren bij INAA zoals uitgevoerd door het lab voor INAA geschiedt met een zogeheten "single comparator method". Multi-element analyse is mogelijk door het gedrag van één zekere isotoop (Zn-65) ten opzichte van andere isotopen te meten.

Kalibratie van een element is gebaseerd op dezelfde single comparator method. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een database van kalibratieconstanten. Deze literatuurconstanten zijn eerder proefondervindelijk vastgesteld. De vastgestelde kalibratieconstanten zijn alleen geldig voor een specifieke detector, telgeometrie en bestralingsfaciliteit.

De kalibratieconstanten geven de relatie weer tussen het specifiek teltempo na bestraling van een zekere hoeveelheid van een bepaald element, in dit geval kwik, ten opzichte van het specifiek teltempo na bestraling van een zekere hoeveelheid van het comparator element zink.

Op basis van gemeten activiteit na bestraling van de kalibratiemonsters samen met comparators kunnen de kalibratieconstanten bepaald worden.

Bij een elementkalibratie wordt de effectieve werkzame doorsnede voor de desbetreffende kernreactie in de betreffende bestralingsfaciliteit bepaald, en wordt de kans op detectie voor elke fotonenergie(counts/desintegratie) voor iedere detector en telgeometrie bepaald:

- Met behulp van de reeds bepaalde efficiëntiecurve (detectorspecifiek) worden de detectiekansen uitgerekend voor het comparator radionuclide Zn-65 en de te kalibreren radionucliden van Hg.
- De bestraalde comparators en kalibratiemonsters worden gemeten en de piekoppervlaktes bepaald.
- Uit de spectra van de comparators worden de neutronenfluxen op de kalibratiemonsters berekend.
- Middels de reeds bekende waarde van de kalibratiemonsters wordt de gemeten concentratie bijgesteld totdat deze overeenkomen. Hiermee is de werkzame doorsnede van de te kalibreren reactie ook vastgesteld.
- Voor de andere detectoren worden de bestraalde comparators en kalibratiemonsters gemeten en de piekoppervlaktes bepaald.
- Neutronenfluxen op het kalibratiemonsters worden berekend uit de comparatorspectra (detectiekansen voor Zn-65 zijn reeds gekalibreerd voor alle detectoren).
- Voor de te kalibreren radionucliden dienen enkel nog de detectiekansen te worden vastgesteld: de gemeten concentraties wordt bijgesteld zodat deze overeenkomt met de bekende waarde.

Bij een nieuwe kalibratie wordt geverifieerd of deze parameters niet significant afwijken ten opzichte van de eerdere waarden.

Voor het element Hg is onbekend wanneer de vorige kalibratie heeft plaatsgevonden. Om de methode toe te kunnen voegen aan het geaccrediteerde kwaliteitssysteem is het nodig om de kalibratie alsnog volgens de regels van het kwaliteitssysteem uit te voeren.

Uit eerder onderzoek is gebleken dat het bereiden van een 200-voudige verdunning uit de Hg stockoplossing van circa 10 mg/g om een hoeveelheid van 2,5 µg Hg per kalibratiemonster te hebben, leidt tot $1,7 \cdot 10^5$ counts per uur op de NPT detector. Na een bestraaltijd van tien uur en een wachttijd van twintig dagen te hebben doorlopen. Bij deze bestraaltijd is na het verstrijken van de wachttijd 225 Bq aan Hg-203 overgebleven.

Voor dit onderzoek zal een onverdunde standaardreeks worden gemaakt. De hoeveelheid Hg per kalibratiemonster bevat circa 0,5 mg. De gecertificeerde fluxmonitoren dienen genoeg counts te hebben en mag de dodetijd voor de putdetectoren niet te hoog zijn.

Eisen

- Gemeten chi-kwadraat van de pieken voor de te kalibreren radionucliden is lager dan drie en in ieder geval lager dan vijf
- De bepaalde concentraties hebben een onzekerheid lager dan 0,5%
- De bepaalde concentraties bevinden zich binnen 1% van de bekende waarde
- Het gemiddelde van de vijf waarnemingen is beter dan 0,2% overeenstemming met de bekende waarde

Invloed van bestraaltijd

Na bestraling heeft het element kwik een aantal opgewekte radionucliden met karakteristieke pieken in het gammaspectrum. Deze radionucliden hebben zeer uiteenlopende halfwaardetijden. Eerder is door het laboratorium voor INAA vastgesteld dat het langlevende radionuclide Hg-203 het best meetbaar is.

Het is nog onbekend of het Hg verlies gedurende een bepaald tijdsbestek optreedt of dat het geleidelijk gebeurt over de loop van de gehele bestraaltijd.

Om antwoord te kunnen geven op de deelvraag, in hoeverre de bestraaltijd (activeringsduur) van invloed is op het verlies van (methyl)kwik, zal bij verschillende bestraaltijden met telkens hetzelfde referentiemateriaal naar de gemeten Hg concentraties worden gekeken.

Indien de verliezen enkel optreden vanaf een bepaalde bestraaltijd dan kan de methode daarop worden aangepast. Het is ook mogelijk dat er een relatie is tussen de bestraaltijd en het opgetreden verlies. Als dat zo is kan een gradiënt worden bepaald. Verwacht wordt dat het verlies in de loop van tijd toeneemt.

Een logaritmische schaal zal worden gehanteerd om de verliezen als functie van de tijd in kaart te brengen. De maximale toegestane bestraaltijd is 10 uur, oftewel 600 minuten. De minimale bestraaltijd met de bestralingsfaciliteit BP3 is 1 minuut, vanaf die waarde logaritmisch de reeks afmaken leidt tot de volgende reeks:

Tabel 3.2.1. intervallen bestraaltijd ten behoeve van bepalen invloed bestraaltijd op Hg verlies

Aantal minuten bestralen
1
2
5
10
20
50
100
200
500

Aan de metingen zijn blanco's met L-cysteïne toegevoegd om derhalve een beeld te krijgen van de herleidbaarheid van Hg-verliezen in L-cysteïneblanco's.

3.3 **Optimalisatie L-cysteïne toevoeging**

In eerder onderzoek is aan de hand van literatuur een methode bedacht waarbij een L-cysteïne poedermengsel gemaakt wordt. De bereiding is als volgt:

- L-cysteïne fijnmaken met een agaat mortier
- in de monstercapsule een bodem fijn L-cysteïne toevoegen, circa 25 mg
- het referentiemateriaal/monster erboven inwegen, circa 100 mg
- dezelfde hoeveelheid van circa 25 mg fijn L-cysteïne nogmaals toevoegen
- de capsules twee minuten schudden
- de capsules na schudden, twee minuten rollen

Hoe kritisch het vervaardigen van dit poedermengsel is, is nog niet onderzocht. In iedere bestralingscapsule zitten boven en onder het monster een blanco met L-cysteïne. Naar verwachting zal het vervlogen kwik door de L-cysteïne in een van de blanco's worden gebonden.

Om antwoord te kunnen geven op de deelvraag, hoe kritisch het vervaardigen van het poedermengsel is, zal telkens een stap van de poedermengselmethode achterwege worden gelaten. Zie onderstaand voor een schematisch overzicht van de te variëren parameters.

Deelexperiment 1: volgens poedermengsel methode

Deelexperiment 2: zonder rollen

Deelexperiment 3: zonder rollen en schudden

Deelexperiment 4: zonder rollen, schudden en fijnmaken L-cysteïne.

3.4 **Andere referentiematerialen**

Het monsteraanbod van het laboratorium voor INAA bestaat uit een breed spectrum van matrices, materialen en samenstellingen. Om de invloed van L-cysteïne toevoeging te toetsen in andere matrices zullen metingen worden verricht met behulp van representatieve referentiematerialen. Het gehele monsteraanbod waarin zich eventueel kwik kan bevinden is opgesplitst in twee groepen, biologische en geologische monsters. Van ieder van deze matrices zijn drie van de meest gebruikte referentiematerialen (zie §4.4) in behandeling genomen volgens de poedermengselmethode.

3.5 **Coaten monstercapsules**

Een methode om het verlies van totaal kwikgehalte te beperken is het coaten van monstercapsules. Het grote voordeel hiervan is het ontbreken van de bewerkelijke voorbereidingsstappen. Bij aanvraag van opdrachtgevers voor een Hg analyse dienen enkel deze geprepareerde capsules te worden gebruikt.

Met behulp van literatuuronderzoek zal worden onderzocht hoe de monstercapsules dienen te worden geprepareerd. Vervolgens kan intern of door derden de capsules overeenkomstig met de methode uit de literatuur worden behandeld.

3.6 **Minimale hoeveelheid L-cysteïne**

Met behulp van de bindingsplaatsen op het L-cysteïne en het verwachte aantal Hg-atomen kan worden bepaald hoe weinig L-cysteïne kan worden toegevoegd zonder tot grote verliezen te lijden. Dit wordt gedurende het onderzoek vastgesteld.

Om antwoord te kunnen geven op de deelvraag, of een te kleine hoeveelheid L-cysteïne wederom tot grote verliezen leidt, zal de minimale hoeveelheid L-cysteïne benodigd om het Hg kwantitatief te binden, aan deelmonsters van het referentiemateriaal DORM-2 worden toegevoegd. De resultaten van dit experiment zullen worden vergeleken met de eerder bekende en werkende verhouding van monster staat tot L-cysteïne van 2:1.

Multi-element analyse

Om antwoord te kunnen geven op de deelvraag, of de toevoeging van L-cysteïne een nadelige invloed op andere elementen in de multi-element analyse, zullen kleine hoeveelheden van L-cysteïne als monster worden ingezet om alle analyseprotocollen te doorlopen. Welke en hoeveel verontreinigingen er zich in het L-cysteïne bevinden kan hiermee worden aangetoond. De mogelijke nadelige invloed op de multi-element analyse zal dan ook duidelijk worden.

In dit hoofdstuk wordt het experimentele gedeelte van het onderzoek nader besproken. Voor ieder onderdeel worden de gebruikte chemicaliën en reagentia, de monster-voorbereiding, de gebruikte apparatuur en bestralingsfaciliteiten beschreven.

4.1

Elementkalibratie

Ultrapuur gedeïoniseerd water werd verkregen met behulp van een Milli-Q Advantage A10 instrument van Millipore (Milford, VS). L-cysteïne van >98% (BioReagent, Lot No. SLBP1414V) werd aangeschaft van Sigma Aldrich (Zwijndrecht, Nederland) evenals salpeterzuur met een zuiverheid van 65% (Suprapur, Lot No. Z0306241). Van NIST (Gaithersburg - MD, Verenigde Staten) werd een gecertificeerde Hg-stockoplossing van $9,954 \pm 0,0053$ mg/g aangeschaft ($1,6\%$ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in H_2O en 10% HNO_3)

Eerst werd een verzadigde L-cysteïne stockoplossing gemaakt door ongeveer precies 1,4g op te lossen in Milli-Q en een kleine hoeveelheid HNO_3 om de oplosbaarheid te verbeteren. De benodigde Schleicher & Schuell filters (2727, Ø 7,7 mm) werden een minuut in deze oplossing ondergedompeld en vervolgens in HDPE plastic monstercapsules (5mm lengte, Ø 0,8 mm, Posthumus Plastics te Beverwijk) gebracht. De gecertificeerde Hg-stockoplossing bevat circa één procent Hg. Hiermee werd een set gemaakt van vijf standaarden met steeds dezelfde Hg-hoeveelheden. In 5mm capsules waarin zich reeds L-cysteïne filters bevonden, werd gravimetrisch 50 µL van de stockoplossing gepipetteerd. Het inwegen vond plaats op een semi-analytische balans van Mettler Toledo MS-205DU (d: 0,01/0,1 mg) Whatman filters (Whatman 2727, Ø 7,7 mm) werden tevens met L-cysteïne behandeld en bovenop de kwikbevattende filters geplaatst. Vervolgens werden de capsules gesloten en de vulhoogte met behulp van een liniaal op een millimeter nauwkeurig bepaald. Om het openen van de capsules tijdens de bestraling te voorkomen werden deze *geseald* met een door het RID ontworpen automatisch *sealapparaat*. Deze bevat een *sealkop* die met een temperatuur van 220 ± 5 °C de deksels dichtsmelt. De capsules werden vervolgens gereinigd middels p.a. ethanol (96%) en tissues om oppervlakkige contaminanten te verwijderen.

De standaarden werden vervolgens minimaal een etmaal gedroogd in een exsiccator.

De bestraaltijd bedroeg 25 minuten met bestralingsfaciliteit Buizenpost 3. Na één en drie dagen werden de standaarden gemeten voor de radionucliden Hg-197 en Hg-197m. Tien dagen na bestraling werd het radionuclide Hg-203 gemeten.

Vanwege de verschillen in constructie van de detectorkop en de daarbij inherente hogere of lagere gevoeligheid, dienen de Hg-standaarden op een *coaxiale* detector langer te worden gemeten ten opzichte van een *putdetector*. Zie tabel 4.1.1. voor meettijden van de elementkalibratie.

Tabel 4.1.1. meettijden elementkalibratie

Soort detector	Meettijd
Coaxiaal	2 uur Hg-standaarden 5 uur fluxmonitoren
Put	30 minuten Hg-standaarden 1,5 uur fluxmonitoren

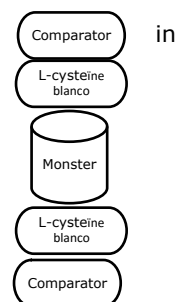
4.2

Invloed van bestraaltijd

Van het gecertificeerde referentiemateriaal DORM-2 ($4,64 \pm 0,26$ mg/kg Hg, waarvan $4,47 \pm 0,32$ mg/kg MeHg) van het National Research Council Canada werd ongeveer precies 200 mg ingewogen. Hiervoor werd gebruik gemaakt van gecodeerde HDPE plastic monstercapsules (10 mm lengte, $\varnothing$ 0,8 mm, Posthumus Plastics te Beverwijk). Het inwegen vond plaats op een analytische balans van Mettler Toledo XP205DR (d: 0,01/0,1 mg).

Twee L-cysteïneblanco's met elk ongeveer precies 50 mg L-cysteïne werden volgens dezelfde procedure in behandeling genomen, enkel in tegenstelling tot het referentiemateriaal in 5mm HDPE capsules geplaatst. Tot slot werd hieraan twee fluxmonitoren (Zn-64) met ieder een massa van 0,987 mg en een vulhoogte van 2,16 mm toegevoegd. Deze comparators bevonden zich 5mm HDPE capsule en werden net als het referentiemateriaal tevens dichtgeseald en voorzien van de monstercode.

De capsules werden gesloten en de vulhoogte bepaald, deksels werden geseald en de buitenkant werd schoongemaakt (zie §4.1). Per tijdseenheid werd een bestralingscapsule "Rabbit" ingepakt en afzonderlijk behandeld. De meettijden bedroegen zeventien uur op de NOW-detector, 14 dagen na bestraling. De L-cysteïneblanco's uit één serie werden bij elkaar in een meetcapsule geplaatst en samen gemeten.



Figuur 4.2.1. inpakwijze bestralingscapsule bij experiment invloed van bestraaltijd

4.3

Optimalisatie L-cysteïne toevoeging

De poedermengselmethode bestaat uit het fijnmaken van L-cysteïne, rollen en schudden van de monstercapsules. Eerst werd het L-cysteïne fijngemaakt met een agaart mortier, alvorens in te wegen. In monstercapsules van 10mm werd een bodem (circa 25 mg) van het fijngemaakte L-cysteïne ingewogen waarop ongeveer precies 100 mg referentiemateriaal kwam. Daarna werd van het fijngemaakte L-cysteïne een laag van circa 25 mg bovenop het referentiemateriaal ingewogen. De capsules werden gesloten, twee minuten geschud en twee minuten gerold.

Vervolgens werden vier verschillende bestralingscapsules ingepakt met verschillende manieren van monsteropwerking.

Bestralingscapsule 1: volgens poedermengsel methode

Bestralingscapsule 2: zonder rollen

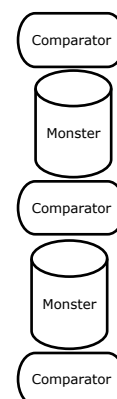
Bestralingscapsule 3: zonder rollen en schudden

Bestralingscapsule 4: zonder rollen, schudden en fijnmaken L-cysteïne.

Het inwegen vond plaats op een analytische balans van Mettler Toledo XP205DR (d: 0,01/0,1 mg). Voor dit experiment werden telkens twee submonsters van DORM-2 in behandeling genomen, in 10mm monstercapsules. Hieraan werden drie fluxmonitoren (Zn-64) met ieder een massa van 0,987 mg en een vulhoogte van 2,16 mm toegevoegd.

De capsules werden gesloten en de vulhoogte bepaald, deksels werden geseald en de buitenkant werd schoongemaakt. Alle capsules werden in slangetjes ingepakt en opgerold in noppenfolie.

Iedere bestralingscapsule werd afzonderlijk een week na de vorige tien uur bestraald met bestralingsfaciliteit BP3. Na 14 dagen wachttijd werden de monsters 17 uur geteld op de NOW detector.



Figuur 4.3.1. inpakwijze bestralingscapsule bij experiment optimalisatie L-cysteïne toevoeging

4.4 **Andere referentiematerialen**

Het monsteraanbod waarin zich eventueel kwik kan bevinden is opgesplitst in twee groepen: biologische- en geologische monsters. Van ieder van deze matrices zijn drie van de meest gebruikte referentiematerialen in behandeling genomen volgens de poedermengselmethode.
Zie tabel 4.4.1. voor een overzicht met de gebruikte referentiematerialen.

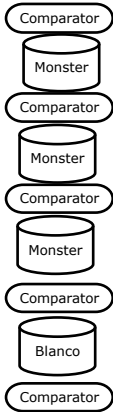
Tabel 4.4.1 overzicht gebruikte referentiematerialen waarvan de bovenste helft geologisch- en de overigen een biologische matrix hebben. De opgegeven onzekerheden zijn de SEMint voor het groepsgemiddelde, en de onzekerheid uit het NIST certificaat, beide k = 1.

Naam	Materiaal	Groepsgemiddelde (mg/kg)	Gecertificeerde waarde (mg/kg)
NIST 1632d	Steenkool (bitumen)	0.076 ± 0.019	0.093 ± 0.002
NIST 1633c	Koolvliegass	0.608 ± 0.077	1.005 ± 0.011
NIST 2710a	Bodem	10.12 ± 0.004	9.88 ± 0.21
NIST 1515	Appelbladeren	0.029 ± 0.003	0.044 ± 0.002
NIST 1547	Perzikbladeren	0.022 ± 0.001	0.031 ± 0.004
NIST 1577c	Runderlever	0.036 ± 0.019	0.005 ± 0.001

De geologisch en de biologische referentiematerialen werden afzonderlijk in behandeling genomen.

Het inwegen vond plaats op een analytische balans van Mettler Toledo XP205DR (d: 0,01/0,1 mg). De capsules werden vervolgens volgens de poedermengselmethode bereid. Voor dit experiment werd ieder referentiemateriaal eenmaal in behandeling genomen, in 10mm monstercapsules. Hieraan werden vier fluxmonitoren (Zn-64) met ieder een massa van 0,987 mg en een vulhoogte van 2,16 mm toegevoegd.
De capsules werden gesloten en de vulhoogte bepaald, deksels werden geseald en de buitenkant werd schoongemaakt. Alle capsules werden in slangetjes ingepakt en opgerold in noppenfolie.

De geologische referentiematerialen werden 90 minuten bestraald in bestralingsfaciliteit BuizenPost 3. Na zes dagen werd een meting uitgevoerd voor de middenlang levende nucliden op de NORT detector. Na twaalf dagen werden de langlevende nucliden gemeten op de NOW detector.
De biologische referentiematerialen werden vier uur bestraald op bestralingsfaciliteit BuizenPost 3. Zes dagen na dato werden deze gemeten op de NORT detector voor de middenlang levende nucliden. Twaalf dagen na bestraling werden deze nogmaals gemeten op de NOW detector voor de langlevende nucliden.



Figuur 4.4.1. inpakwijze bestralingscapsule bij experiment andere referentiematerialen

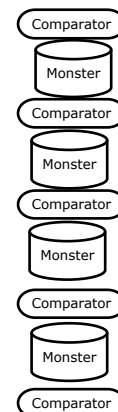
4.5

Minimale hoeveelheid L-cysteïne

Een eventueel theoretisch berekende minimale hoeveelheid L-cysteïne - welke toegevoegd dient te worden om het Hg kwantitatief te binden - gaat in de praktijk hoogstwaarschijnlijk niet op. Vanwege het groot soortelijk gewicht ten opzichte van het referentiemateriaal DORM-2 is het L-cysteïne bij kleine hoeveelheden niet reproduceerbaar in te wegen. De minimale hoeveelheid reproduceerbaar af te wegen hoeveelheid is proefondervindelijk vastgesteld op 20 mg. Hiervan is grofweg de helft onder- en het restant bovenop het monstermateriaal (circa 100 mg per capsule) ingewogen. Het inwegen vond plaats op een analytische balans van Mettler Toledo XP205DR (d: 0,01/0,1 mg). De capsules werden vervolgens volgens de poedermengselmethode bereid. Voor dit experiment werden vier submonsters van DORM-2 in behandeling genomen, in 10mm monstercapsules. Hieraan werden vijf fluxmonitoren (Zn-64) met ieder een massa van 0,987 mg en een vulhoogte van 2,16 mm toegevoegd.

De capsules werden gesloten en de vulhoogte bepaald, deksels werden geseald en de buitenkant werd schoongemaakt. Alle capsules werden in slangetjes ingepakt en opgerold in noppenfolie.

Na tien uur bestraling met bestralingsfaciliteit BP3 werd na 21 dagen wachttijd de capsules gedurende 17 uur geteld op de NOW detector. Ter vergelijking werd een soortgelijke serie met tevens ongeveer precies 100 mg DORM-2 en het maximale gewicht - welke in de capsule past - aan L-cysteïne van ongeveer precies 50 mg. Na inweeg werden deze capsules volgens de poedermengselmethode bereid. Met een bestralingstijd van 10 uur en een wachttijd van 13 dagen werden deze gemeten.



Figuur 4.5.1. inpakwijze bestralingscapsule bij experiment minimale hoeveelheid L-cysteïne

4.6

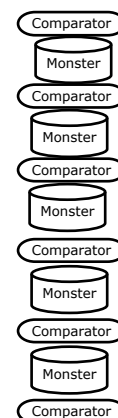
Multi-element analyse

In vijf afzonderlijke 5mm monstercapsules werd ongeveer precies 200 mg L-cysteïne ingewogen op een semi-analytische balans van Mettler Toledo MS-205DU (d: 0,01/0,1 mg). Hieraan werden zes fluxmonitoren (Zn-64) met ieder een massa van 0,987 mg en een vulhoogte van 2,16 mm toegevoegd. Deze comparators bevonden zich ook in 5mm capsules. De capsules werden gesloten en de vulhoogte bepaald, deksels werden geseald en de buitenkant werd schoongemaakt. Alle capsules werden in slangetjes ingepakt en opgerold in noppenfolie. Vervolgens werd dit in een Rabbit bestralingscapsule geplaatst om tien uur in bestralingsfaciliteit BuizenPost 3 te worden bestraald.

Na zes dagen wachttijd werden deze voor de middenlanglevende nucliden op de NOW detector gemeten. Veertien dagen na bestraling werden blanco's nogmaals gemeten voor de langlevende nucliden op de NOW detector.

Mogelijke verontreinigingen welke in het L-cysteïne aanwezig zouden zijn kunnen dan worden vastgesteld. Op de gemeten concentraties van de elementen werd nog een blancocorrectie toegepast. Deze correctie was afkomstig uit de database van de INAA software waarin de gemeten concentratie van ieder element in een lege capsule is gemeten.

Het groepsgemiddelde van de gebruikte 5mm monstercapsules van het betreffende element werd van de gemeten concentratie afgetrokken om tot de ware waarde van de verontreiniging te komen.



Figuur 4.6.1. inpakwijze bestralingscapsule bij experiment multi-element analyse

5 Resultaten en discussie

5.1 Elementkalibratie

De kalibratie van een element is nodig voor de opname van de analyse van totaal Hg aan de bestaande multi-element analyse. In onderstaande tabel is een overzicht van de bereiding van de benodigde Hg-standaarden weergegeven.

Tabel 5.1.1. inweeg bereiding Hg-standaarden

Monstercode	Capsule leeg (mg)	Capsule + Hg-opl. (mg)	Gepipetteerd gewicht Hg-opl. (mg)	Hg per capsule (mg)
01	153,84	206,30	52,46	0,522
02	158,94	211,18	52,24	0,520
03	157,70	210,19	52,49	0,522
04	153,97	207,01	53,04	0,528
05	157,06	209,87	52,81	0,526

Vanwege langdurig onderhoud en daarop volgende modificaties aan de NPT detector en het vervolgens in de eindfase jammerlijk uitvallen van de neutronenbron, heeft de elementkalibratie niet kunnen plaatsvinden.

Aanbevolen wordt om de reeds bereide standaarden te bestralen als de neutronenbron weer in gebruik is. Met toevoeging van gecertificeerde Zn-comparators, de procedure en werkwijzen beschreven in §3.1 en 4.1 en het gebruiken van de voor het laboratorium voor INAA gebruikte procedure kan de elementkalibratie worden voltooid.

5.2

Invloed bestraaltijd

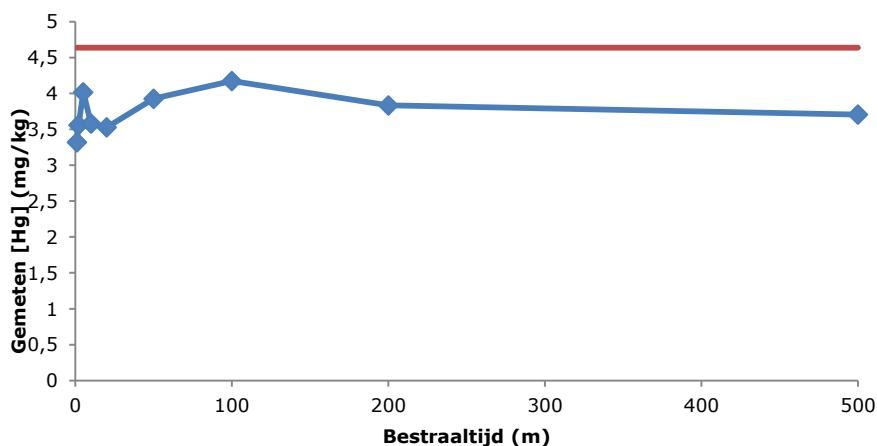
Bij een plot van gemeten Hg concentratie als functie van de bestraaltijd is bij een horizontaal lopende rechte lijn geen sprake van een meetbare invloed van de bestraaltijd op de gemeten Hg concentratie. Verwacht wordt echter dat het verlies van Hg in de vorm van MeHg toeneemt naarmate langer bestraald wordt.

In tabel 5.2.1. zijn de resultaten van de gemeten kwikgehalten in het referentiemateriaal DORM-2 bij verschillende bestraaltijden weergegeven. De gecertificeerde waarde van het referentiemateriaal bedraagt $4,64 \pm 0,26$ mg/kg Hg, waarvan $4,47 \pm 0,32$ mg/kg MeHg.

Tabel 5.2.1. resultaat kwikgehalte in DORM-2 bij verschillende bestraaltijden

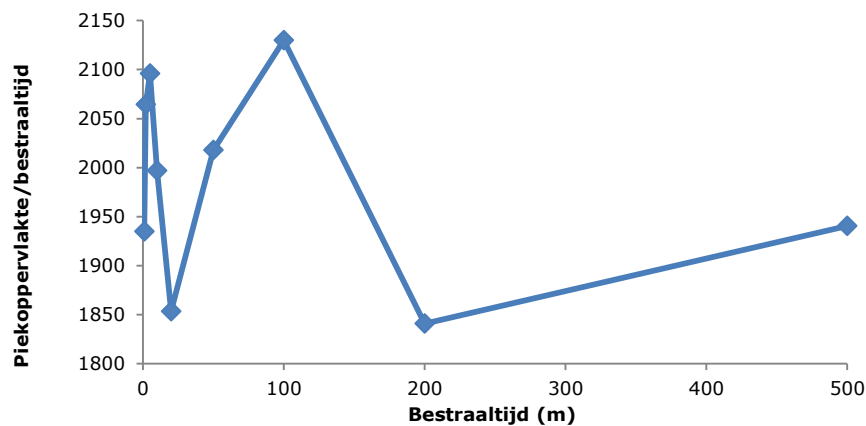
Bestraal-tijd (min.)	Piekopp. Hg	Onzekerheid piekopp. (%)	Gemeten [Hg] (mg/kg)	Onzekerheid [Hg] (%)	Terugvinding (%)
1	1935	3,3	3,321	3,8	71,6
2	4129	2,1	3,560	3,2	76,7
5	10480	1,3	4,017	2,6	86,6
10	19970	0,9	3,582	2,7	77,2
20	37070	0,9	3,529	1,5	76,1
50	100900	0,7	3,927	1,3	84,6
100	213000	0,7	4,174	1,4	90,0
200	368200	0,2	3,834	1,2	82,6
500	970300	0,6	3,707	1,5	79,9

Uit de resultaten blijkt dat structureel te lage concentraties worden gemeten. Er lijkt een patroon in de resultaten te zien te zijn. Hieronder zijn de resultaten in een grafiek uitgezet met de gemeten Hg concentraties als functie van de tijd.



Figuur 5.2.1 gemeten Hg concentratie in mg/kg als functie van de bestraaltijd in minuten. De rode lijn geeft de gecertificeerde waarde aan.

De gemeten Hg concentraties zijn direct al aanzienlijk groot. Ook is er geen eenvoudig verband of een exponentiële afname naarmate de bestraaltijd toeneemt. Middels het delen van de gemeten piekoppervlaktes gedeeld door de bestraaltijd kan worden getoetst of dit niet afhankelijk is van variaties in de gemeten concentraties.



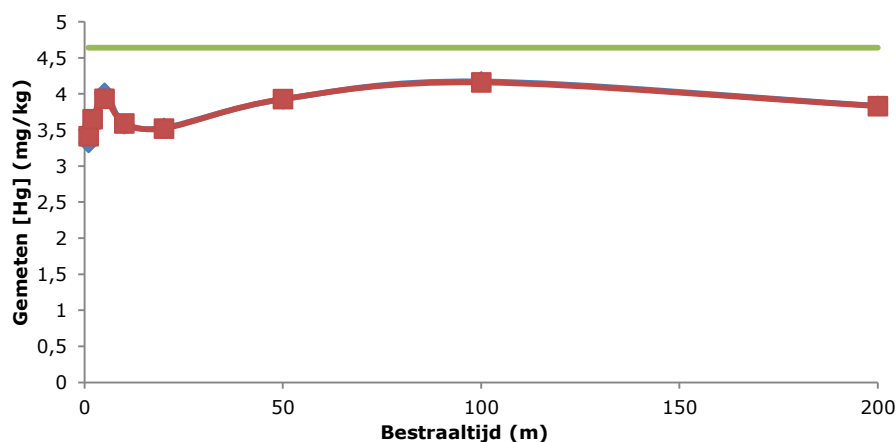
Figuur 5.2.2 piekoppervlakte gedeeld door bestraaltijd in minuten als functie van de bestraaltijd in minuten

Ook de piekoppervlakte/bestraaltijd als functie van de bestraaltijd is niet lineair. De curve in deze grafiek is vergelijkbaar met die in figuur 5.2.1. Om uit te sluiten dat punten in deze specifieke curve niet het gevolg zijn van uitbijter(s) werd nogmaals gemeten. Hierbij zijn de monsters in exact de omgekeerde volgorde gemeten om *geheugeneffect* als mogelijke oorzaak uit te sluiten. In tabel 5.2.2. zijn de resultaten hiervan weergegeven in tabelvorm.

Tabel 5.2.2 resultaten beide metingen kwikgehalte in DORM-2 bij verschillende bestraaltijden

Bestraaltijd (min.)	Meting 1 [Hg] (mg/kg)	Meting 2 [Hg] (mg/kg)	Vershil (%)	Aantal dagen tussen de metingen
1	3,321	3,414	2,72	14
2	3,560	3,650	2,47	12
5	4,017	3,933	-2,14	10
10	3,582	3,591	0,25	12
20	3,529	3,520	-0,26	23
50	3,927	3,929	0,05	20
100	4,174	4,160	-0,34	17
200	3,834	3,831	-0,08	4

In figuur 5.2.3. zijn de resultaat weergegeven in grafiek vorm. In het blauw is meting 1 en rood meting 2 respectievelijk weergegeven. Het resultaat bij 500 minuten bestralen is niet opgenomen omdat deze eenmaal is gemeten.



Figuur 5.2.3 gemeten Hg concentratie van beide metingen in mg/kg als functie van de bestraaltijd in minuten. De groene lijn geeft de gecertificeerde waarde aan.

De volgorde van metingen heeft geen invloed. De gemeten concentraties in de tweede meting zijn gelijkwaardig aan de eerste meting.

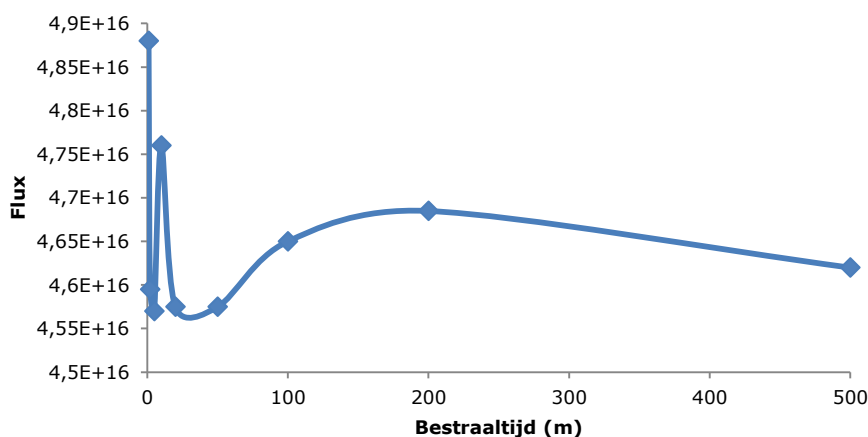
Bij bestralingen van 1,2 en 5 minuten zijn de onderlinge verschillen iets groter. De oorzaak hiervan zijn de kleine piekoppervlaktes waarbij de relatieve fouten groter worden.

De volgorde van meten of mogelijke uitbijters zijn hierdoor uitgesloten als mogelijke oorzaken voor de wisselvallige resultaten van de gemeten Hg concentraties.

Bij Instrumentele Neutronenactiveringsanalyse wordt gebruik gemaakt van de single element comparator methode (zie §2.6). De fouten in de bepaalde neutronenfluxen werken door in de bepaalde concentraties van het te meten element, in dit geval Hg.

Tabel 5.2.3 resultaten fluxmetingen bij verschillende bestraaltijden

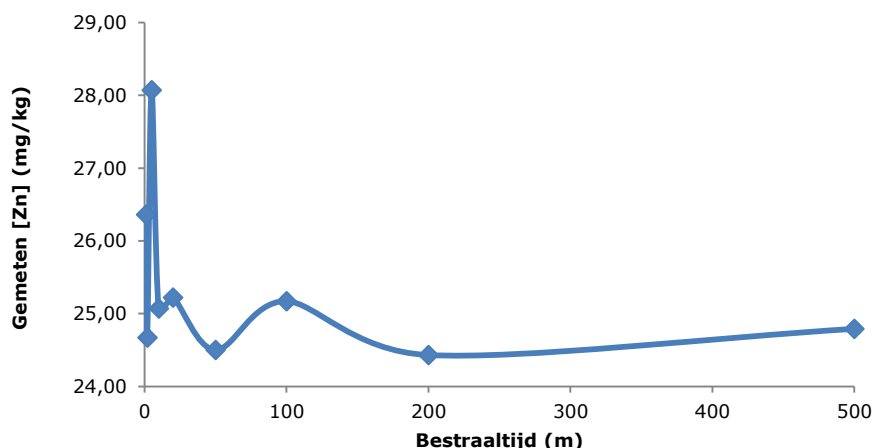
Bestraaltijd (min.)	Gemiddelde flux
1	4,880E+16
2	4,595E+16
5	4,570E+16
10	4,760E+16
20	4,575E+16
50	4,575E+16
100	4,650E+16
200	4,685E+16
500	4,620E+16



Figuur 5.2.4 gemeten flux als functie van de bestraaltijd in minuten

De tendens in deze waarden is vergelijkbaar met de grafieken met de gemeten Hg concentraties. Het ligt niet aan het aantal neutronen waaraan de monsters zijn blootgesteld gedurende de bestraling. Een trendlijn hiervoor is niet zinvol omdat de flux van dag op dag varieert. De bepaalde flux zou echter geen invloed mogen hebben om de bepaalde concentraties.

In het referentiemateriaal DORM-2 zijn een aantal andere elementen met relatief lange halfwaardetijden. Om te zien of deze specifieke curve niet enkel bij de metingen van Hg als functie van bestraaltijd optreedt, zijn ook de waarden van Zn op dezelfde wijze geplotted.



Figuur 5.2.5 gemeten Zn concentratie in mg/kg als functie van de bestraaltijd in minuten

Ook de curve van de gemeten Zn concentratie als functie van de bestraaltijd levert geen lineair verband op. Echter zijn de verschillen van de gemeten Zn concentraties vanaf tien minuten bestraaltijd gering. Doordat de fluxen met Zn comparators zijn bepaald en met deze fluxen de onbekende concentratie van Zn in monsters gemeten, delen een aantal onzekerheidsfactoren zich weg. Met behulp van de resultaten van de gemeten Zn concentraties in DORM-2, kan worden geconcludeerd dat de afwijkende waarden voor de gemeten Hg concentraties niet aan de opwerking en metingen ligt.

Een tabel met daarin de gemeten Zn concentratie als functie van de tijd met daarbij de gecertificeerde concentratie en bijbehorende spreiding kan aantonen of er iets aan de hand is met de meetapparatuur.

Tabel 5.2.4 resultaten gemeten Zn concentraties bij verschillende bestraaltijden

Bestraal-tijd (m)	Gemeten [Zn] (mg/kg)	Precisie (mg/kg)	Terugvinding (%)
1	26,36	2,636	106,72
2	24,67	1,554	96,29
5	28,07	0,786	111,00
10	25,07	0,627	98,26
20	25,22	0,605	99,00
50	24,50	0,466	95,14
100	25,17	0,453	98,71
200	24,43	0,513	95,90
500	24,79	0,421	96,84

Als wordt gekeken of de gemeten Zn concentraties overeenkomen met de gecertificeerde waarde zijn de waarden vanaf tien minuten bestraaltijd allemaal binnen de vijf procent ten opzichte van de gecertificeerde waarde.

De gecertificeerde waarde voor Zn inclusief de bijbehorende spreiding bedraagt $25,6 \pm 2,3$ mg/kg Zn. Het "patroon" welke is te zien in voorgaande grafieken zijn niet meer dan normaal. De gemeten waarde voor Zn in het referentiemateriaal DORM-2 moet bij 95% van de metingen tussen de $25,6 \pm 2,3$ mg/kg zijn.

Zonder toevoeging van L-cysteïne treedt te veel verlies op om Hg op dezelfde wijze te plotten.

Conclusie: het doel van dit experiment was om aan te tonen wanneer het Hg verlies plaats zou vinden. Dit treedt al direct op bij de minimale bestraaltijd van één minuut. Zonder toevoeging van L-cysteïne is het totaal Hg gehalte in monsters waarin het gros bestaat uit MeHg, wel te meten maar wijkt het sterk af van de gecertificeerde waarde. Deze bevinding gaat op voor alle proefondervindelijk vastgestelde bestraaltijden.

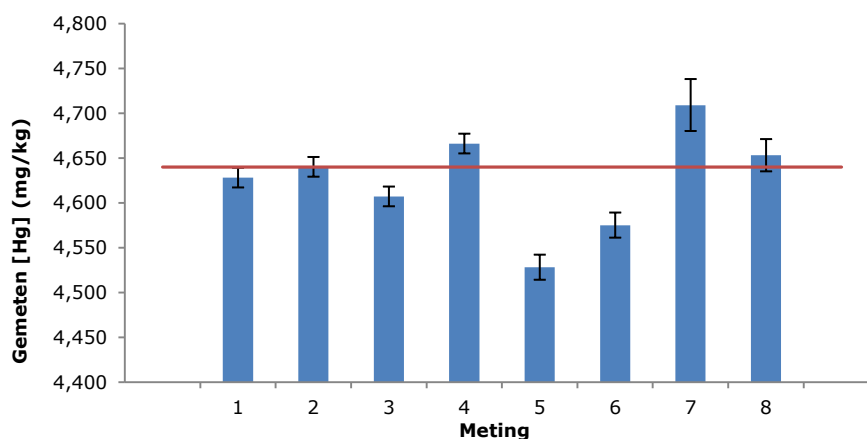
De fluctuerende resultaten als functie van de bestraaltijd zijn niet normaal. Een monster welke 20 minuten is bestraald zou hetzelfde resultaat moeten geven als bij 500 minuten bestraaltijd. Vooral omdat andere elementen waarbij geen verliezen optreden vergelijkbare resultaten geven. In een eventueel vervolgonderzoek kan de oorzaak hiervan worden onderzocht.

5.3 Optimalisatie L-cysteïne toevoeging

5.3.1 Vervaardigen poedermengsel

In een grafiek met daarin de gemeten Hg concentratie ten opzichte van de gecertificeerde waarde hoort telkens dezelfde waarde op te leveren en overeen te komen met de gecertificeerde waarde. Verwacht wordt dat het verlies van Hg niet significant verschilt als er verschillende stappen van de poedermengselmethode achterwege gelaten worden.

In tabel en figuur 5.3.1.1. zijn de resultaten van de gemeten kwikgehalten in het referentiemateriaal DORM-2 met verschillende opwerkingsparameters weergegeven. De gecertificeerde waarde van het referentiemateriaal bedraagt $4,64 \pm 0,26$ mg/kg Hg, waarvan $4,47 \pm 0,32$ mg/kg MeHg.



Figuur 5.3.1.1 resultaten metingen kwikgehalte in DORM-2 bij verschillende monsteropwerking stappen

Tabel 5.3.1.1 resultaten metingen kwikgehalte en bijbehorende onzekerheid in DORM-2 bij verschillende monsteropwerking stappen

Meting	Procedure	Gemeten [Hg] (mg/kg)	Precisie (%)
1	Rollen, schudden en fijnmaken	4,628	1,1
2		4,640	1,1
3	Schudden en fijnmaken L-cysteïne	4,607	1,1
4		4,666	1,1
5	Fijnmaken L-cysteïne	4,528	1,4
6		4,575	1,4
7	L-cysteïne als zodanig toegevoegd	4,709	2,9
8		4,653	1,8

Uit de resultaten blijkt dat L-cysteïne toevoegen – in welke vorm dan ook – leidt tot het verminderen van kwikverlies. Bij meting 3-4, 5-6 evenals bij 7-8 is echter wel te zien dat de gemeten concentraties meer fluctueren ten opzichte van meting 1 en 2 welke volgens de poedermengsel methode tot stand zijn gekomen. Het rollen en schudden van de capsules met daarin fijngemalen L-cysteïne geeft betere resultaten dan het achterlaten van één of meerdere stappen van de poedermengselmethode. De verhouding DORM-2 tot L-cysteïne was bij deze metingen telkens respectievelijk 2:1.

De gewenste precisie van beter dan 0,5% worden door geen van de metingen gehaald. De verwachting is dat dat niet mogelijk zal zijn. Deze resultaten zijn tot stand gekomen na een maximale bestraaltijd van tien uur en idem meettijden van zeventien uur. In de praktijk zal bij voorkeur niet zo lang bestraald en in ieder geval niet zo lang gemeten. Derhalve wordt aanbevolen om extra onzekerheid te rapporteren bij gemeten Hg concentraties.

Conclusie: de poedermengsel methode leidt tot de beste c.q. nauwkeurigste resultaten. Stappen uit dit proces achterwege laten heeft een nadelige invloed op de Hg analyse.

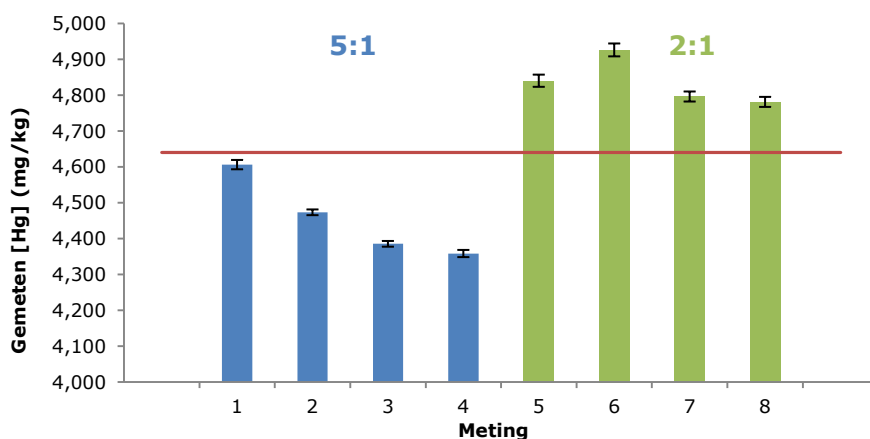
5.3.2

Hoeveelheden

Om te toetsen of minder L-cysteïne toevoegen ook tot mooie resultaten leidt is getest of met een minimale hoeveelheid L-cysteïne overeenkomen met bij de verhouding 2:1. De minimale hoeveelheid welke ook nog eens praktisch was is 5:1, oftewel 100 mg monster en 20 mg L-cysteïne (10 boven en 10 onder).

Evenals bij het vervaardigen van het poedermengsel hoort ook bij een kleinere hoeveelheid van toegevoegd L-cysteïne vrijwel geen invloed te hebben op de gemeten Hg concentratie.

In tabel 5.3.2.1 zijn de resultaten van de gemeten kwikgehaltenes in het referentiemateriaal DORM-2 met circa 20 mg L-cysteïne weergegeven. De gecertificeerde waarde van het referentiemateriaal bedraagt $4,64 \pm 0,26$ mg/kg Hg, waarvan $4,47 \pm 0,32$ mg/kg MeHg.



Figuur 5.3.2.1 resultaten metingen kwikgehalte in DORM-2 met minder L-cysteïne (meting 1-4) en maximale hoeveelheid L-cysteïne (meting 5-8).

Uit de resultaten lijkt de minimale hoeveelheid aan toegevoegd L-cysteïne te leiden tot een visueel patroon waarbij de gemeten Hg concentratie telkens minder wordt. De metingen waarbij de verhouding monster tot L-cysteïne 2:1 bedraagt, is het resultaat telkens min of meer hetzelfde, echter wel alsmaar hoger dan de gecertificeerde waarde. Ook zijn de onzekerheden iets groter. Dit wordt beschouwd als een incidentele verschijning. De resultaten van metingen 5 t/m 8 hebben een hogere precisie maar een lagere juistheid door een kleine toevallige fout. Anderzijds hebben de resultaten van metingen 1 t/m 4 een grotere juistheid met een kleinere precisie. De gemiddelden van beide sets zijn grofweg vier procent onder of boven de ideale terugvinding van honderd procent. Aangezien precisie zwaarder weegt dan juistheid voor het laboratorium voor INAA, wordt dan ook aanbevolen om ten alle tijd bij mogelijk grote Hg verliezen, de verhouding van monster tot L-cysteïne 2:1 te houden.

De resultaten van het vervaardigen van het poedermengsel (zie §5.3.1) tonen aan dat een duplopaar bij een verhouding van monster tot L-cysteïne 2:1, niet zorgt voor een gemeten waarde boven de gecertificeerde waarde. Uit de resultaten van het experiment waarin wordt onderzocht of het L-cysteïnepoeder verontreinigingen bevat zal blijken of eventueel daarin aanwezig Hg tot de te hoge resultaten hebben geleid.

Aanbevolen wordt om de resultaten voor de analyses van Hg te rapporteren met een extra onzekerheid om zodoende eventueel te hoog uitgevallen resultaten dicht bij de werkelijke waarde te laten uitkomen.

Conclusie: er kan worden geconcludeerd dat er ook te weinig L-cysteïne kan worden toegevoegd aan monsters waarin Hg verlies kan plaatsvinden. In dit geval, bij DORM-2 welke een biologische matrix is waarbij circa 96% van het totale Hg gehalte bestaat uit MeHg, is zoveel mogelijk L-cysteïne (verhouding monster tot L-cysteïne van 2:1) gewenst om geen verliezen te leiden.

5.3.3 Aanbrengwijze

De resultaten in paragraaf 5.3.2 tonen aan dat er ook te weinig L-cysteïne aan monsters kan worden toegevoegd. Hiermee is de vraag beantwoordt of een kleine hoeveelheid L-cysteïne boven- en onder het monster voldoende is. Dit is sterk afhankelijk van het monster/referentiemateriaal welke gemeten dient te worden. Hoe meer kans op verlies van Hg, hoe meer L-cysteïne er aan de monsters dient toegevoegd te worden. In een dergelijk geval is een verhouding van 2:1, respectievelijk monstermateriaal en toegevoegd L-cysteïne voldoende.

De exacte hoeveelheid Hg en daarmee ook de verhouding tussen Hg en MeHg in een monster is altijd onbekend. De passende hoeveelheid L-cysteïne welke toegevoegd dient te worden om al het mogelijk verloren gegane bestandsdeel is niet per monster afzonderlijk vast te stellen. Het gebruiken van referentiemateriaal DORM-2 welke gevriesdroogde hondshaai lever is met een percentage van circa 96% MeHg van het totale kwikgehalte, diende een 'worst case scenario' voor te spiegelen. Als bij de analyse van dit materiaal de juiste hoeveelheid L-cysteïne werd toegevoegd om een terugvinding van circa honderd procent te realiseren dan werd deze hoeveelheid van toegevoegd L-cysteïne juist geacht.

De vraag of te weinig L-cysteïne wederom zal leiden tot grote verliezen is niet helemaal te beantwoorden. Het is echter wel duidelijk dat minder L-cysteïne leidt tot lagere gemeten Hg concentraties en daarmee is evident dat dit komt omdat er wederom Hg verloren gaat.

Conclusie: een kleine hoeveelheid onder en boven het monster aanbrengen is niet voldoende bij monsters waarin de kans op kwikverlies groot is. De verhouding monster tot L-cysteïne dient 2:1 te zijn.

5.3.4 Coaten monstercapsules

Mesaki et al. ^[10] hebben voor hun onderzoek capsules bereid met L-cysteïnepoeder als kernmateriaal, ingekapseld door hydrofobe materialen.

Middels een *melting dispersion method* welke kort gezegd het maken van een mengsel (dispersie, vloeibaar) bij een relatief hoge temperatuur van 74°C inhoudt. Een bepaalde hoeveelheid van L-cysteïnepoeder met lecithine en tripalmitine vormen samen het mengsel en daarmee de hoofdbestanddelen van de capsules. Na toevoeging van methyl cellulose en roeren wordt dit mengsel verhit tot 74°C.

Na afkoelen tot 30°C worden de modificatiemiddelen toevoegd. Vervolgens vindt coating met hydrofobe materialen plaats en daaropvolgend begint het drogen bij kamertemperatuur. De premature capsules werden vervolgens gekoeld gedurende een etmaal in een koelkast. De capsules gingen daarna nog enkele kleine stappen door voordat deze in gebruik genomen konden worden.

Resultaten van dit artikel tonen aan dat het mogelijk is om microcapsules met L-cysteïne als kernmateriaal van de binnenzijde te maken met de *melting dispersion method*. Door het toevoegen van verschillende modificatiemiddelen is het mogelijk om de L-cysteïne afbraak binnen de perken te houden. Extra coatingsmaterialen aan de capsules verminderen nogmaals de afbraak van L-cysteïne.

Het is mogelijk om op deze manier L-cysteïne gecoate capsules te bereiden. Dit is echter specialistisch werk welke niet op het laboratorium voor INAA kan worden uitgevoerd. Intern bij het RID door de werkplaats of DEMO is tevens niet geschikt vanwege contaminatiegevaar. De fabrikant van de standaard HDPE capsules (Posthumus Plastics) is mogelijk een optie. De additionele kosten wegen echter niet op tegen de baten voor het laboratorium voor INAA. Het toevoegen van L-cysteïne poeder aan monstermateriaal in de standaard HDPE capsules is meer gewenst.

Conclusie: het coaten van monstercapsules is bewerkelijk, duur en daardoor geen optie voor het laboratorium voor INAA.

5.4 Herleidbaarheid verliezen en multi-element analyse

5.4.1 Herleidbaarheid verliezen

Het ontsnapte kwik welke optreedt bij bestraling zou in theorie lokaal kunnen worden gebonden door L-cysteïne in de capsules welke om de monstercapsules heen waren geplaatst (zie §4.2). In de onderstaande tabellen zijn de resultaten van dit experiment weergegeven. De resultaten zijn per bestraaltijd een gemiddelde van twee L-cysteïneblanco's.

Tabel 5.4.1.1 gemeten Hg concentraties in L-cysteïneblanco's

Bestraaltijd (min.)	Gemeten [Hg] (mg/kg)	Precisie	Detectielimiet (mg/kg)
1	0,613	42,0%	1,10
2	0,230	64,0%	0,62
5	0,042	0,08 mg/kg	0,33
10	-0,033	0,08 mg/kg	0,33
20	0,170	27,0%	0,17
50	0,076	78,0%	0,16
100	-0,024	0,03 mg/kg	0,10
200	0,116	60,0%	0,10
500	0,320	0,10 mg/kg	0,14

Enkel in de L-cysteïneblanco's bij een bestraaltijd van 200 en 500 minuten zijn de gemeten Hg concentraties hoger dan de per analyse bepaalde detectielimiet. Laatstgenoemde heeft een gemeten kwikgehalte van circa 2,5 maal de detectielimiet met een bepaalde precisie van 0,10 mg/kg. Dit duidt op een reproduceerbaar resultaat. De eerder genoemde factor van 2,5 komt overeen met het verschil in bestraaltijd tussen de langste- en een na langste bestraaltijd, respectievelijk 500 en 200 minuten. Mits de analyse maximale tijd bedraagt en de bestraaltijd lang genoeg is, is een klein spoor van Hg in de L-cysteïneblanco's te zien.

Er gaat circa 0,5 tot 1,3 mg/kg Hg verloren uit een DORM-2 referentiemateriaal. Bij de langste bestraaltijd is dit 0,9 mg/kg Hg. Hiervan is circa een derde, namelijk 0,320 mg/kg terug te vinden in de naburige L-cysteïneblanco's. In verhouding een relatief laag gehalte. Ook zal het in de praktijk weinig tot nooit voorkomen dat een monster waarin Hg is aangevraagd de volledige tien uur zal worden bestraald en vervolgens de maximale meettijd van zeventien uur zal worden gemeten.

Omdat voor dit experiment beide L-cysteïneblanco's tegelijkertijd zijn gemeten is niet te herleiden of het vervlogen kwik omhoog of omlaag uit de monstercapsule diffundeert. Het kwik in het gebruikte referentiemateriaal DORM-2 bestaat voor circa 96% uit MeHg. Bij monsters c.q. referentiematerialen met een lager percentage MeHg wordt verwacht dat de verliezen niet terug te vinden zijn. Het optellen van de gemeten Hg concentraties in de L-cysteïneblanco's plus die in het referentiemateriaal, resulteert niet in gecertificeerde waarde voor Hg. Een klein deel van het verlies is terug te vinden. Dat wil zeggen dat het verlies van Hg niet volledig te herleiden is.

Conclusie: middels toevoeging van L-cysteïneblanco's is het verloren Hg deels terug te vinden mits de analyse en bestraaltijd nagenoeg maximaal zijn. Het volledig verloren geraakte Hg is niet te herleiden.

5.4.2 Multi-element analyse

De verontreinigingen welke aanwezig zijn in het L-cysteïne hebben een invloed op de multi-element analyse. De uiteindelijke methode voor de bepaling van Hg door het laboratorium voor INAA, komt in het analyseprotocol voor elementen met langlevende radionucliden terecht. Opdrachtgevers vragen echter ook naar elementen met middenlanglevende radionucliden. De verontreinigingen in het gebruikte L-cysteïne zijn daarom met beide analyseprotocollen bepaald. Zie tabellen 5.4.2.1 en 5.4.2.2 voor de resultaten van dit experiment. De weergegeven gemeten concentraties zijn het gemiddelde van vijf verschillende L-cysteinemonsters.

Tabel 5.4.2.1 gemiddelde gemeten concentraties in elementen met middenlanglevende radionucliden in L-cysteïne

Element	Gemeten concentratie (mg/kg)	Precisie	Element	Gemeten concentratie (mg/kg)	Precisie (%)	Element	Gemeten concentratie (mg/kg)	Precisie
As	1,37E-03	16,4%	Fe	<L.O.D.	37,0%	Sb	<L.O.D.	10,0%
Au	<L.O.D.	59,6%	Ga	9,24E-05	13,8%	Sc	1,59E-05	8,40%
Ba	<L.O.D.	0,48 mg/kg	K	1,29E+00	20,4%	Sm	5,05E-04	19,8%
Br	4,50E-03	15,6%	La	<L.O.D.	49,2%	Sn	2,44E-01	11,0%
Ca	3,40E-01	17,4%	Mo	4,46E-02	25,6%	U	<L.O.D.	20,0%
Cd	7,27E-03	26,0%	Na	2,25E+01	0,76 mg/kg	W	<L.O.D.	44,0%
Ce	<L.O.D.	13,4%	Pt	9,61E-03	0,04 mg/kg	Yb	<L.O.D.	9,20%
Cr	1,87E-01	41,6%	Re	2,14E-03	33,4%	Zn	<L.O.D.	83,0%

De gemeten concentraties van Ca, Cr, K, Na en Sn zijn het hoogst. Calcium, K en Na zijn echter relatief laag in vergelijking met de in de monsters aanwezige concentraties. De Cr en Sn concentraties zijn ook niet schrikbarend omdat deze iets boven de detectielimieten in gangbare monsters zitten. Dit is ook te zien aan de bijbehorende precisie.

Tabel 5.4.2.2 gemiddelde gemeten concentraties in elementen met langlevende radionucliden in L-cysteïne

Element	Gemeten concentratie (mg/kg)	Precisie	Element	Gemeten concentratie (mg/kg)	Precisie	Element	Gemeten concentratie (mg/kg)	Precisie
Ag	1,27E-02	13,8%	Hf	<L.O.D.	23,4%	Sn	8,07E-02	0,66 mg/kg
Ba	5,26E-01	27,6%	Hg	3,90E-02	0,49 mg/kg	Sr	<L.O.D.	7,66%
Ca	<L.O.D.	15,4%	Lu	<L.O.D.	9,20E-04 mg/kg	Ta	<L.O.D.	32,8%
Ce	1,62E-01	3,20%	Nd	<L.O.D.	9,42%	Tb	<L.O.D.	24,0%
Cr	2,12E-02	0,07 mg/kg	Ni	9,39E-02	30,6%	Th	5,31E-04	24,6%
Co	<L.O.D.	28,8%	Rb	3,09E-03	8,00%	Yb	5,77E-04	7,40E-04 mg/kg
Cs	<L.O.D.	5,00E-04 mg/kg	Sb	1,04E-03	53,6%	Zn	<L.O.D.	69,2%
Eu	2,35E-03	2,46%	Sc	<L.O.D.	9,80%	Zr	<L.O.D.	0,18 mg/kg
Fe	<L.O.D.	39,8%	Se	<L.O.D.	18,6%			

De elementen Ba en Ce zijn vastgesteld op sub-ppm niveau. In de middenlange meting valt Ba nog onder het detectielimiet. Met de bijbehorende precisie zit het er nu net boven vanwege de lagere achtergrond van het spectrum als gevolg van het uitsterven ruisverhogende radionucliden. De gemiddelde gemeten concentratie van Ce is echter met een goede precisie gemeten wat duidt op een reproduceerbaar resultaat. Hetzelfde

geldt voor de elementen Cr, Hg en Sn. Deze hadden ook bij de middenlange meetbare concentraties welke echter minder precies waren (Hg uitgezonderd). Bij de lange meting blijkt echter dat het er wel degelijk in zit en ook reproduceerbaar te meten is.

Er wordt aanbevolen om bij iedere analyse van Hg naast een procedureblanco ook een L-cysteïneblanco te meten zodat voor de hierin aanwezige verontreinigingen kan worden gecorrigeerd.

Conclusie: in de middenlange meting is te zien dat er circa 22,5 mg/kg Na in het L-cysteïne aanwezig is. Uit de resultaten van de lange meting blijkt dat er ook sporen van Ce, Cr, Hg en Sn in aanwezig zijn. Het meenemen van een L-cysteïneblanco bij de analyse van monsters waaraan L-cysteïne is toegevoegd wordt aanbevolen.

Invloed andere matrices

Om te toetsen of de toevoeging van L-cysteïne een negatieve invloed heeft op andere elementen in de multi-element analyse is een experiment uitgevoerd met zes verschillende referentiematerialen, welke het vaakst worden gebruikt door het laboratorium voor INAA.

Toetsing resultaten invloed andere matrices

Het laboratorium voor INAA werkt volgens een geaccrediteerd gebaseerd op het International Standard ISO/IEC17025 "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories" en de daarvan afgeleide Nederlandse versie NEN-EN-ISO/IEC17025 "Algemene eisen voor de bekwaamheid van beproevings- en kalibratielaboratoria". Een aantal termen verdienen nadere uitleg:

Tabel 5.5.1.1. statistische termen gebruikt door het laboratorium voor INAA en hun betekenissen

Term	Betekenis
Groepsconcentratie	Het gewogen gemiddelde van de eerder gemeten concentraties
Dev.	Gestandaardiseerd verschil tussen de het gewogen gemiddelde en de gemeten concentratie. Deviatie >2, "*" 2x deviatie >2, "*"2*" Deviatie >3, "*"1*" Laatst gemeten concentratie aan dezelfde zijde van het gemiddelde als de vorige 10 metingen dan wordt een "*"3*" aangegeven

Resultaten invloed andere matrices

De resultaten van dit experiment zijn weergegeven in de onderstaande tabellen.

Tabel 5.5.2.1. resultaten experiment invloed andere matrices van elementen met langlevende radionucliden in referentiemateriaal NIST 1515

Element	[Gemeten] (mg/kg)	Onz. (%)	dev. (stand.)	Element	[Gemeten] (mg/kg)	Onz. (%)	dev. (stand.)
Ca	1,55E+04	0,13	0,42	Sb	1,88E-02	3,40	-0,15
Sc	3,01E-02	0,30	0,26	Cs	8,44E-03	14,0	1,60E-03
Cr	3,25E-01	5,90	4,60 ^{*1*}	Ba	4,75E+01	0,40	-1,20
Co	8,71E-02	0,75	0,75	Ce	3,49E+00	0,17	0,06
Ni	1,08E+00	25,0	3,60E-03	Nd	1,67E+01	0,17	1,10
Zn	1,21E+01	0,74	0,49	Eu	2,40E-01	0,10	1,20 ^{*3*}
Se	7,23E-02	8,10	4,80E-04	Tb	3,62E-01	0,14	-0,045
Br	2,11E+00	0,24	-0,45	Yb	2,03E-01	0,29	-1,80
Rb	9,68E+00	0,35	0,46	Lu	2,02E-02	0,57	-1,60 ^{*3*}
Sr	2,59E+01	1,20	-0,085	Hf	1,20E-02	4,60	0,60
Zr	3,47E-01	67,0	0,55	Ta	4,86E-03	13,0	0,61
Ag	8,31E-02	8,60	3,30E-03	Hg	2,95E-02	9,20	0,38
Sn	7,81E-01	13,0	1,70	Th	2,81E-02	1,40	-0,002

Alle elementen hebben geen deviatie ten opzichte van het groepsgemiddelde, uitgezonderd van de elementen Eu, Lu en Cr. De eerste twee genoemden hebben een "3*" aanduiding. De gemeten concentratie van Eu en Lu staan aan dezelfde zijde van het gemiddelde als de vorige 10 metingen.

Kortom, de meeste recente metingen lijken naar een andere gemiddelde te bewegen. Ook de meting van dit experiment voldoet hieraan. De deviatie van Cr is groter dan 3, vandaar de aanduiding van " $*1*$ ". Hier lijkt sprake te zijn van een incidentele te hoge meting. De gecertificeerde waarde voor Hg bedraagt $4,40\text{E-}02 \pm 1,98\text{E-}03$ mg/kg. De gemeten waarde komt redelijk overeen met eerdere metingen door het laboratorium van INAA (groepsgemiddelde $2,90\text{E-}02 \pm 3,00\text{E-}03$ mg/kg). Het verschil ten opzichte van de gecertificeerde waarde lijkt eerder meettechnisch (dicht bij detectielimiet) dan methodeafhankelijk. Zelfs met toevoeging van L-cysteïne wordt een nagenoeg honderd procent terugvinding niet gehaald.

Tabel 5.5.2.2. resultaten experiment invloed andere matrices van elementen met langlevende radionucliden in referentiemateriaal NIST 1547

Element	[Gemeten] (mg/kg)	Onz. (%)	dev. (stand.)	Element	[Gemeten] (mg/kg)	Onz. (%)	dev. (stand.)
Ca	1,60E+04	0,12	-0,28	Sb	2,38E-02	3,20	0,03
Sc	4,46E-02	0,18	-0,51	Cs	8,05E-02	0,77	-0,68
Cr	1,40E+00	0,64	-0,49	Ba	1,22E+02	0,18	0,23
Co	6,84E-02	0,57	-0,18	Ce	1,10E+01	0,11	-2,00*
Ni	-4,04E-01	62,0	0,45	Nd	7,09E+00	0,42	0,28
Zn	1,82E+01	0,41	-0,02	Eu	2,03E-01	0,13	-0,92
Se	9,59E-02	2,60	-9,80E-04	Tb	1,09E-01	0,48	0,32
Br	1,13E+01	0,16	0,64	Yb	1,47E-01	0,29	-0,63
Rb	1,92E+01	0,20	-0,72	Lu	1,99E-02	0,86	-1,30
Sr	5,83E+01	1,00	-0,24	Hf	8,36E-02	0,61	-0,09
Zr	1,52E-01	110	0,88	Ta	7,42E-03	3,30	5,00E-04
Ag	7,18E-02	19,0	-0,02	Hg	2,16E-02	5,50	-1,30
Sn	-4,74E-01	20,0	-1,00	Th	5,95E-02	0,57	-2,20*

In dit referentiemateriaal is enkel bij de elementen Ce en Th sprake van een overschrijding. Eerstgenoemde heeft een minimale overschrijding en is daarmee niet zorgwekkend. Thorium heeft ook een incidentele minimale overschrijding welke nog niet duidt op een invloed van L-cysteïne toevoeging op het eindresultaat. Ook voor dit referentiemateriaal geldt dat de gemeten Hg waarde overeen komt met eerdere metingen door het laboratorium van INAA (groepsgemiddelde $2,20\text{E-}02 \pm 1,00\text{E-}03$ mg/kg). De oorzaak voor het verschil ten opzichte van de gecertificeerde waarde ($3,10\text{E-}02 \pm 4,00\text{E-}03$ mg/kg) is tevens hetzelfde als bij NIST 1515.

Tabel 5.5.2.3. resultaten experiment invloed andere matrices van elementen met langlevende radionucliden in referentiemateriaal NIST 1577c

Element	[Gemeten] (mg/kg)	Onz. (%)	dev. (stand.)	Element	[Gemeten] (mg/kg)	Onz. (%)	dev. (stand.)
Ca	1,09E+02	6,70	0,091	Sb	6,21E-03	20,0	-0,55
Sc	1,94E-04	28,0	0,051	Cs	2,17E-02	2,20	-1,10
Cr	5,88E-02	21,0	0,77	Ba	6,25E-01	68,0	-0,37
Co	3,05E-01	0,31	0,75	Ce	-3,28E-03	340	0,41
Ni	8,70E-02	430	-0,051	Nd	1,69E-02	490	-0,046
Zn	1,58E+02	0,16	0,70	Eu	9,37E-05	62,0	0,86
Se	2,06E+00	0,24	1,40	Tb	3,91E-04	45,0	-0,79
Br	1,23E+01	0,31	-2,90E-04	Yb	5,60E-04	160	0,022
Rb	3,22E+01	0,27	-1,00	Lu	-1,40E-04	200	0,20
Sr	1,77E-01	240	-0,51	Hf	4,83E-04	100	-0,44
Zr	5,14E-01	39,0	0,24	Ta	2,32E-04	78,0	0,37
Ag	9,17E-03	46,0	-0,22	Hg	3,65E-02	53,0	-0,82
Sn	2,73E-01	170	0,17	Th	6,73E-04	120	-0,18

Ook in NIST 1577c is geen invloed van L-cysteïne toevoeging op te merken. In dit referentiemateriaal is geen sprake van overschrijdingen. Wederom is hierbij een vergelijkbare waarde gemeten voor de Hg concentratie als het laboratorium voor INAA groepsgemiddelde en een afwijkende waarde ten opzichte van de gecertificeerde waarde.

Ook de oorzaak hiervan is identiek als bij de eerder gemeten referentiematerialen. De bijbehorende onzekerheid geeft aan dat deze gemeten waarde op het ruisniveau is bepaald.

Tabel 5.5.2.4. resultaten experiment invloed andere matrices van elementen met langlevende radionucliden in referentiemateriaal NIST 1632d

Element	[Gemeten] (mg/kg)	Onz. (%)	dev. (stand.)	Element	[Gemeten] (mg/kg)	Onz. (%)	dev. (stand.)
Ca	1,30E+03	4,10	1,10	Sb	4,57E-01	18,0	0,18
Sc	2,89E+00	0,40	0,15	Cs	6,27E-01	2,50	-1,10
Cr	1,39E+01	0,78	0,83	Ba	4,08E+01	3,50	-1,00
Co	3,46E+00	0,66	-2,60*	Ce	1,22E+01	0,65	-0,22
Ni	9,65E+00	40,0	-0,73	Nd	5,28E+00	2,00	-1,20
Zn	1,40E+01	3,20	-1,10	Eu	2,27E-01	0,83	-1,80
Se	1,36E+00	3,50	-0,39	Tb	1,55E-01	2,50	-2,20*
Br	1,87E+01	0,42	-0,64	Yb	4,93E-01	0,89	-2,50*
Rb	7,75E+00	4,20	-0,73	Lu	6,21E-02	1,50	0,81
Sr	6,80E+01	5,60	-2,10*	Hf	4,88E-01	1,50	-0,14
Zr	1,41E+01	25,0	0,70	Ta	1,17E-01	5,70	1,60
Ag	4,05E-01	26,0	-1,10	Hg	7,59E-02	25,0	0,084
Sn	-2,32E+00	74,0	1,20	Th	1,46E+00	0,70	-1,90

Tabel 5.5.2.5. resultaten experiment invloed andere matrices van elementen met langlevende radionucliden in referentiemateriaal NIST 1633c

Element	[Gemeten] (mg/kg)	Onz. (%)	dev. (stand.)	Element	[Gemeten] (mg/kg)	Onz. (%)	dev. (stand.)
Ca	1,31E+04	1,80	-0,41	Sb	8,46E+00	1,60	0,86
Sc	3,74E+01	0,40	2,50*	Cs	9,42E+00	1,10	-1,80
Cr	2,45E+02	0,50	0,60	Ba	1,11E+03	0,93	1,60
Co	4,08E+01	0,47	-0,60	Ce	1,94E+02	0,48	-1,10
Ni	1,44E+02	14,0	-0,65	Nd	8,95E+01	1,90	-1,10
Zn	2,39E+02	1,50	-2,50*	Eu	4,58E+00	0,50	0,29
Se	1,28E+01	2,10	1,80	Tb	3,20E+00	0,82	2,40*
Br	1,60E+01	0,69	1,20	Yb	8,81E+00	0,61	-1,40
Rb	1,17E+02	1,40	0,87	Lu	1,17E+00	0,64	1,40
Sr	9,52E+02	2,20	-2,10*	Hf	6,06E+00	0,99	1,20
Zr	1,59E+02	12,0	2,30*	Ta	1,63E+00	2,30	2,00
Ag	2,45E+00	22,0	-0,68	Hg	6,08E-01	13,0	1,30
Sn	-4,56E+01	31,0	-1,50	Th	2,27E+01	0,48	-1,40

In deze twee geologische referentiematerialen zijn enkele 2S-overschrijdingen. Het betreft echter minimale overschrijdingen en zijn daarmee niet zorgwekkend. De gemeten Hg concentraties komen exact overeen met de groepsgemiddelden van het laboratorium voor INAA. Echter wederom verschillend ten opzichte van de gecertificeerde waarden. De oorzaak hiervan is reeds bekend bij het laboratorium voor INAA. De oorzaak hiervan is dat de totstandkoming van de opgegeven gecertificeerde waarde door meerdere participerende laboratoria en analysetechnieken geschiedt. Van deze elementen is het bekend dat met INAA hogere resultaten in hetzelfde materiaal worden gevonden ten opzichte van bijvoorbeeld ICP-MS, dit heeft onder andere te maken met onsluitingsrendement van laatstgenoemde techniek en mogelijke spectrale interferentie bij INAA.

Tabel 5.5.2.6. resultaten experiment invloed andere matrices van elementen met langlevende radionucliden in referentiemateriaal NIST 2710a

Element	[Gemeten] (mg/kg)	Onz. (%)	dev. (stand.)	Element	[Gemeten] (mg/kg)	Onz. (%)	dev. (stand.)
Ca	9,50E+03	1,50	-1,60	Sb	5,26E+01	0,30	-0,81
Sc	1,02E+01	0,24	1,10	Cs	8,48E+00	0,45	-2,30*
Cr	2,41E+01	0,62	-0,31	Ba	7,55E+02	0,55	2,70*
Co	5,85E+00	0,47	-1,70	Ce	5,80E+01	0,40	-1,10
Ni	1,85E+00	460	0,32	Nd	2,20E+01	2,00	0,27
Zn	4,29E+03	0,27	0,17	Eu	8,36E-01	0,51	-0,75
Se	6,89E-01	12,0	0,33	Tb	4,71E-01	1,40	1,50
Br	2,24E+00	2,70	-0,24	Yb	2,03E+00	0,58	-3,40*1*
Rb	1,15E+02	0,62	-0,80	Lu	2,81E-01	0,86	0,53
Sr	3,05E+02	2,40	0,25	Hf	7,27E+00	0,40	0,41
Zr	2,38E+02	3,00	0,74	Ta	8,79E-01	1,40	2,00
Ag	4,16E+01	0,52	-3,40*1*	Hg	1,01E+01	0,58	0,56
Sn	-8,69E-01	670	0,01	Th	1,74E+01	0,29	-1,30

Ook in NIST 2710a zijn enkele 2S overschrijdingen. Ag en Yb hebben een 3S overschrijding. Bij meerdere opeenvolgende overschrijdingen kan pas worden gesproken

over een systematische afwijking. Voor nu zijn deze overschrijdingen niet een reden om te concluderen dat het toevoegen van L-cysteïne leidt tot significant andere resultaten. De gemeten Hg concentratie komt zowel met het groepsgemiddelde van het laboratorium voor INAA evenals de gecertificeerde waarde overeen. De bijbehorende onzekerheid is echter iets hoger dan de gewenste 0,5%. Voor een goed meetbaar gehalte van circa 10 mg/kg Hg is dit beneden verwachting.

Conclusie: zowel in biologische evenals geologische referentiematerialen met verschillende samenstellingen en concentraties van de elementen, heeft de toevoeging van L-cysteïne geen nadelige invloed. De bepaalde resultaten komen grotendeels overeen als de database resultaten van het laboratorium voor INAA, welke zonder L-cysteïne toevoeging tot stand zijn gekomen.

6 Conclusies en aanbevelingen

6.1 Conclusies

De toevoeging van een L-cysteïne poedermengsel voor de routinematige analyse van totaal kwikgehalten in monsters is robuust genoeg om te worden geïmplementeerd. De elementkalibratie van Hg heeft echter niet kunnen plaatsvinden.

In hoeverre is de bestraaltijd (activeringsduur) van invloed op het verlies van (methyl)kwik?

- Vanaf de minimale bestraaltijd van één minuut treedt al direct verlies van het kwikgehalte op. Er is verder geen patroon, lijn of eenvoudig verband te ontdekken bij het oplopen van de bestraaltijd.

Hoe kritisch is het vervaardigen van het poedermengsel?

- De poedermengselmethode leidt tot de beste resultaten. Het weglaten van welke dan ook van de stappen van deze methode resulteert in lager gemeten Hg concentraties. Te weinig L-cysteïne heeft tevens een nadelige invloed op het eindresultaat.

Welke invloed heeft de toevoeging van L-cysteïne op andere matrices?

- De aanwezigheid van sporen Ce, Cr, Na en Sn in het L-cysteïnepoeder hebben geen negatieve invloed op zowel de biologische evenals geologische referentiematerialen met verschillende samenstellingen en concentraties van de elementen. De bepaalde resultaten komen grotendeels overeen als de database resultaten van het laboratorium voor INAA, welke zonder L-cysteïne toevoeging tot stand zijn gekomen.

Is het coaten van monstercapsules al voldoende?

- Het coaten van monstercapsules is zowel door derden als intern niet realiseerbaar. Deze wijze van monsteropwerking is bewerkelijk, duur en daardoor geen optie voor het laboratorium voor INAA.

Is het aanbrengen van een kleine hoeveelheid boven- en onder het monster voldoende?

- Een kleine hoeveelheid onder en boven het monster aanbrengen is niet voldoende bij monsters waarin de kans op kwikverlies groot is. Een verhouding van 2:1 respectievelijk monstermateriaal en toegevoegd L-cysteïne lijkt in alle gevallen voldoende om geen Hg verloren te laten gaan.

Leidt een te kleine hoeveelheid L-cysteïne wederom tot grote verliezen?

- Een kleinere hoeveelheid toegevoegd L-cysteïne (kleiner dan verhouding monster tot L-cysteïne, 2:1) leidt tot lagere gemeten Hg concentraties bij monsters waarin de kans op kwikverlies groot is. Hoe verder van de verhouding 2:1 wordt afgeweken, hoe groter het verlies van Hg zal zijn. De verhouding monster tot L-cysteïne dient 2:1 te zijn.

Is door toevoeging van L-cysteïne in de blanco, het verlies bij een monster met onbekende gehalten te herleiden?

- Middels toevoeging van L-cysteïneblanco's is het verlies van Hg gedeeltelijk terug te vinden mits de analyse en bestraaltijd nagenoeg maximaal zijn. Het totaal verloren gegane Hg uit het gebruikte referentiemateriaal is echter niet te herleiden.

Heeft deze toevoeging een nadelige invloed op andere elementen in de multi-element analyse?

- Er zijn sporen van Ce, Cr, Na en Sn in het L-cysteïnepoeder aanwezig.

Aanbevelingen

De reeds bereide Hg standaarden dienen bestraald te worden in combinatie met gecertificeerde Zn-comparators.

Uit het experiment waarin de invloed van de bestralingsduur op het verlies van (methyl)kwik werd bepaald kwam naar voren dat de gemeten concentraties van de elementen sterk fluctueerden. Hierdoor had een monster welke twintig minuten werd bestraald niet dezelfde gemeten concentraties als bij een bestraaltijd van vijfhonderd minuten. Of de oorzaak hiervan meettechnisch is, of te maken heeft met reactoromstandigheden, dient te worden uitgezocht.

Naast de gebruikelijke blanco wordt het aanbevolen om een L-cysteïneblanco mee te nemen bij iedere analyse waarbij L-cysteïne wordt toegevoegd. Hierdoor wordt een database opgebouwd met verontreinigingen in het gebruikte L-cysteïnepoeder. Dit is erg belangrijk omdat onzuiverheden kunnen leiden tot onjuiste resultaten.

Aan gemeten Hg concentraties dient een extra onzekerheid te worden gerapporteerd omdat de gewenste precisie niet haalbaar is.

De verhouding monster tot L-cysteïne dient 2:1 te zijn zodat de kans op verliezen nihil is.

- [1] *Hakvoort M.*, **Optimalisatie van de bepaling van elementair kwik met INAA**, Hogeschool Leiden, Leiden, 2014, p. 9-37
- [2] *Anke M., Ihnat M. & Stoeppler M.*, **Elements and their Compounds in the Environment**, Merian E., Wiley, Second Edition, 2004, p. 931-983
- [3] http://www.epa.gov/international/toxics/mercury/mercury_context.html, datum raadpleging: 09-06-2015
- [4] <http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/health/upload/mercury2010.pdf>, datum raadpleging: 09-06-2015
- [5] <http://www.myhousecallmd.com/the-mad-hatter-fish-the-truth-behind-mercury-levels/>, datum raadpleging: 09-06-2015
- [6] *Baker D.H, Czarnecki-Maulden G.L.*, **Pharmacologie Role of Cysteine in Ameliorating or Exacerbating Mineral Toxicities**, Journal of Nutrition, Vol. 117, No. 6, 1987, p. 1003-1010
- [7] *Blaauw M.*, **The Holistic Analysis of Gamma-ray Spectra in Instrumental Neutron Activation Analysis**, Interfacultair Reactor Instituut, Technische Universiteit Delft, Delft, 1993, p. 1-5, 15
- [8] *van den Eijnde J., Schouwenburg M.*, **Praktische stralingshygiëne**, Syntax Media, Utrecht, zevende druk, 2013, p. 4-10
- [9] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/nucene/fisfrag.html>, datum raadpleging: 10-06-2015
- [10] *Mesaki S., Taguchi Y., Tanaka M.*, **Preparation of Capsules Containing L-Cysteine with Melting Dispersion Cooling Method**, Global Journal of Medical Research: C Microbiology and Pathology, Volume 14, No. 6, Versie 1.0, 2014

8 Bijlagen

8.1 Inweeg experiment invloed bestraaltijd

Tabel 8.1.1. bestraaltijden en inweeg van het referentiemateriaal DORM-2 bij bepaling invloed van bestraaltijd

Bestraaltijd (in minuten)	Inweeg DORM-2 (mg)	Inweegdatum	Bestraaldatum
1	181,95	17-12-2015	17-12-2015
2	192,27	17-12-2015	17-12-2015
5	186,09	17-12-2015	17-12-2015
10	179,01	07-12-2015	15-12-2015
20	187,40	30-11-2015	01-12-2015
50	184,83	30-11-2015	01-12-2015
100	191,04	30-11-2015	01-12-2015
200	181,83	07-12-2015	15-12-2015
500	189,99	07-12-2015	21-01-2016

8.2 Inweeg experiment optimalisatie poedermengselmethode

Tabel 8.2.1. inweeg van het referentiemateriaal DORM-2 bij het experiment vervaardigen poedermengselmethode

Monstercode	DORM-2 (mg)	Bodem L-cysteine (mg)	Top L-cysteine (mg)
PF01	92,57	26,82	29,01
PF02	88,04	31,55	23,07
PG01	88,01	34,57	22,91
PG02	93,18	25,02	23,34
PH01	93,24	29,27	21,47
PH02	91,26	33,42	24,43
PI01	98,63	25,24	27,71
PI02	95,35	33,24	21,78

Tabel 8.2.2. inweeg van het referentiemateriaal DORM-2 bij het experiment hoeveelheden L-cysteïne

Monstercode	DORM-2 (mg)	Bodem L-cysteine (mg)	Top L-cysteine (mg)
PK01	95,98	9,97	12,26
PK02	97,06	10,13	10,00
PK03	97,97	9,07	9,22
PK04	95,66	11,80	9,03
PL01	94,76	49,44	
PL02	93,63	48,61	
PL03	89,69	51,24	
PL04	91,21	46,81	

8.3 Inweeg experiment herleidbaarheid verliezen

Tabel 8.3.1. inweeg van L-cysteïne bij het experiment herleidbaarheid verliezen

Monstercode	L-cysteïne (mg)
PJ01	179,98
PJ02	159,02
PJ03	190,61
PJ04	181,33
PJ05	160,37

8.4 Inweeg experiment invloed andere matrices

Tabel 8.4.1. inweeg van gebruikte referentiematerialen bij het experiment invloed andere matrices

Monstercode	Referentiemateriaal	Matrix	Inweeg (mg)	Vochtgehalte (%)	Vocht factor	Drooggewicht (mg)
PM01	NIST 1632d	Geologisch	222,33	1,97	0,980	217,95
PM02	NIST 1633c		209,85	0,26	0,997	209,30
PM03	NIST 2710a		199,86	1,92	0,981	196,03
PN01	NIST 1515	Biologisch	183,13	4,98	0,950	174,01
PN02	NIST 1547		191,13	5,04	0,950	181,50
PN03	NIST 1577c		-	-	-	189,26