
MINISTERIE VAN HET BRUSSELS HOOFDSTEDELIJK GEWEST
Bijlage I : Internationale norm ISO 5666/1 1983 (F)
Kwaliteit van het water. Dosering van het totale kwik via spectrometrie van
vlamloze atoomopslorping : deel 1

Deel 1 : Methode na mineralisering met permangaan-peroxodisulfaat

0. Inleiding.

Dit document vormt het eerste deel van een internationale Norm waarbij de doseringsmethodes uitgestippeld worden voor het totale kwik in het water via spectrometrie van vlamloze atoomopslorping. Uit de verscheidenheid van de watersoorten waar de aanwezigheid van kwik waargenomen kan worden, bleek het gepast om meerdere doseringsmethodes te normaliseren; ook al steunen ze alle op dezelfde instrumentele techniek (spectrometrie van atoomopslorping), toch zijn de verschillen op het vlak van de wijze waarop ze aangewend worden belangrijk genoeg opdat de respectieve toepassingsvelden aanzienlijk van elkaar zouden afwijken. Zo stippelt dit deel (deel 1) een doseringsmethode uit na mineralisering met permangaan-peroxodisulfaat in het bijzonder van toepassing op het oppervlaktewater en op het huis- en bedrijfsafvalwater.

Deel 2 stippelt een doseringsmethode uit na mineralisering door bestraling met ultraviolette stralen van toepassing op drinkwater en op water bestemd om voedingswater te produceren.

Deel 3 waaraan verder gewerkt wordt, stippelt een doseringmethode uit na mineralisering met broom van toepassing op zoet- en zoutwater, op drinkwater en op ander water dat weinig organische stoffen bevat. Elk deel bevat een grondig omschreven methode en kan bijgevolg afzonderlijk van elkaar worden aangewend.

1. Doelstelling en toepassingsveld.

Dit deel van het ISO 5666 stippelt een methode uit via spectrometrie met vlamloze atoomopslorping voor de dosering van het totale kwik in het water, in het bijzonder het oppervlaktewater en het huis- en bedrijfsafvalwater. Met deze methode kan bij een aan dosering onderworpen proefname tot 0,05mg kwik worden gedoseerd, dit weliswaar in optimale omstandigheden (basislijn van het toestel met zwak achtergrondgeluid, lamp met hoge spectrale zuiverheid, reagentiënmiddelen met zeer laag kwikgehalte). Als voorbeeld, voor een algehele aan dosering onderworpen proefname van 100 ml, zal het lagere doseerbare gehalte van 0,05 µg/l zijn. Deze methode is niet van toepassing in geval het gehalte aan organische stoffen aan de in de 7.3.1 voorgeschreven kaliumpermanganaathoeveelheden op onvoldoende wijze reageert om de dieppaarse verkleuring aanhoudend te verkrijgen. Bovendien, wanneer er zich jodide ionen voordoen, dan kan de betrouwbaarheid van de methode fel in twijfel worden getrokken

(zie hoofdstuk 9).

2. Verwijzing.

ISO 5725, Betrouwbaarheid van de proefmethodes. - Bepaling van de herhaalbaarheid en herproduceerbaarheid door proefnemingen in verschillende laboratoria.

3. Principe.

Mineralisering door proefname via kaliumpermanganaat vervolgens via kaliumperoxodisulfaat op 95 °C, teneinde al het kwik tot de kwiktoestand te brengen (II).

Reductie van het teveel aan oxiderende stoffen door de chloride van hydroxylammonium en reductie van het kwik (II) tot de metaaltoestand via de tinchloride (II). Wegdrijving van het kwik door een gasstroom, op omgevingstemperatuur, en dosering in monoatoomtoestand, via spectrometrie van vlamloze atoomopslorping, met een golflengte van 253,7 nm.

4. Reactiemiddelen.

In de loop van de analyse, uitsluitend water (4.1) en reactiemiddelen van erkende analysewaarden gebruiken, waarvan het kwikgehalte zo laag mogelijk is (1).

4.1 Gedemineraliseerd en vervolgens gedestilleerd water, of water met minstens gelijkwaardige kwikvrije zuiverheid.

4.2 Zwavelzuur Z20 = 1,84 g/ml.

4.2.1. Zwavelzuur (4.2) verdund 1 + 1. Opgepast : Het zuur langzaam toevoegen en aanhoudend schudden om geconcentreerde zuurspatten te vermijden.

4.3. Salpeterzuur, Z20 = 1,42 g/ml.

4.4. Chloorwaterstofzuur, Z20 = 1,19 g/ml.

4.5. Chloorwaterstofzuur, oplossing van ongeveer 0,3 mol/l.

10 ml chloorwaterstofzuur (4.4) met water verdunnen tot een liter.

Wanneer de gebruikte reactiemiddelen tot belangrijke blanco's leiden, dan dienen de producten van hogere kwaliteit te worden gebruikt.

4.6. Kaliumpermanganaat, oplossing van 50 g/l.

50 g kaliumpermanganaat in water oplossen en tot een liter verdunnen. Deze oplossing zorgvuldig voorbereiden en hanteren om blijvende of in zwevende toestand gebrachte deeltjes te voorkomen. Deze oplossing bewaren in een fles uit bruin glas met een

glazen stop.

4.7. Kaliumperoxodisulfaat, oplossing van 50 g/l.

5 g kaliumperoxodisulfaat ($K_2 S_2 O_8$) in 100 ml water oplossen. Deze oplossing extemporaneus voorbereiden.

4.8. Hydroxylammoniumchloride, oplossing van 100 g/l.

10 g hydroxylammoniumchloride ($NH_2 OH.HCl$) in water oplossen en bijvoegen tot 100 ml.

4.9. Tinchloride (II), oplossing van 100 g $SnCl_2 \cdot 2H_2 O$ per liter. Deze oplossing op de dag van gebruik op een van de volgende twee wijzen voorbereiden :

25 g dihydraattinchloride (II) oplossen in de 50 ml warm chloorwaterstofzuur (4.4). Bij troebeling, filtreren en een korreltje tin bij het filtraat toevoegen. Laten afkoelen en de oplossing kwantitatief overgieten in een maatkolf tot een teken van 250 ml. Water op volume bijgieten en homogeniseren.

13 g tin in 50 ml chloorwaterstofzuur (4.4) oplossen door opwarming in een bad ziedend water. Laten verkouden en de oplossing kwantitatief overgieten in een maatkolf tot een teken van 250 ml, met water op volume bijgieten en homogeniseren. De mogelijke aanwezigheid van kwik verwijderen door het opborrelen van stikstof (bijvoorbeeld 30 minuten lang).

4.10. Kaliumdichromaat, zuuroplossing van 4g/l.

4 g Kaliumdichromaat ($K_2 Cr_2 O_7$) in 500 ml water oplossen en vervolgens voorzichtig hetzij 500 ml zwavelzuur ($Z_{20} = 1,84$ g/ml), hetzij 500 ml salpeterzuur (4.3) toevoegen.

4.11. Jodium, oplossing van 2,5 g/m in een oplossing van kaliumjodide van 30 g/l, voor de opslorping van kwikdampen.

4.12. Kwik, standaardoplossing overeenkomend met 1 g Hg per liter. Op 0,001 g na, 1,354 g kwikchloride (II) ($Hg Cl_2$), wegen; deze in een maatbeker overgieten tot een teken van 1 000 ml en in ongeveer 25 ml chloorwaterstofzuur oplossen (4.4). Op volume met water bijvoegen en homogeniseren.

Deze oplossing kan ongeveer een maand lang bewaard worden in flessen uit boroversteend glas.

1 ml van deze standaardoplossing bevat 1 mg Hg.

(Nota : Deze oplossing kan gestabiliseerd worden via toevoeging van 50 ml zure oplossing van kaliumdichromaat (4.10) alvorens met water op volume te brengen.)

4.13. Kwik, standaardoplossing overeenkomend met 10 mg Hg per liter.

10,0 ml kwikstandaardoplossing (4.12) verdunnen met een oplossing chloorwaterstofzuur (4.5) en vervolgens met deze oplossing tot 1 000 ml bijvoegen.

1 ml van deze standaardoplossing bevat 10 µg Hg.
Deze oplossing op de dag zelf van gebruik voorbereiden.

4.14. Kwik, standaardoplossing overeenkomend met 0,1 mg Hg per liter.
10,0 ml kwikstandaardoplossing (4.13) met chloorwaterstofzuur (4.5) verdunnen en tot 1 000 ml met deze oplossing bijgieten.

1 ml van deze standaardoplossing bevat 0,1 mg Hg.
De oplossing op de dag zelf van gebruik voorbereiden.

4.15. Geperste lucht of inert gas, in stalen flessen.

5. Apparatuur.

Vooraleer deze te gebruiken, moeten de glazen voorwerpen zeer zorgvuldig gewassen worden met behulp van de zure oplossing kaliumdichromaat (4.10), en vervolgens meermaals met water worden gespoeld (4.1).

Tussen twee handelingen de glazen voorwerpen nooit droogmaken en de ontgassingsfles (5.3) vol water (4.1) laten. Bij pas gebruikte glazen voorwerpen, kan de volgende voorafgaandebehandeling uitgevoerd worden :

þ met geconcentreerd salpeterzuur wassen;

þ wassen met een mengsel dat op het ogenblik van gebruik in de fles voorbereid wordt en dat bestaat uit 4 maten zwavelzuur (4.2) en een maat oplossing van kaliumpermanganaat (4.6);

þ wassen met de oplossing hydroxylammoniumchloride (4.8) om iedere vorming van mangaandioxide te verwijderen;

þ eindigen door verscheidene malen met water te wassen (4.1).

5.1. Spectrometer voor atoomopslorping, uitgerust met een lagedruk kwikdamplamp (of holle kwikkathodelamp), of kwikstoomanalysator.

5.2. Registrator, uitgerust met een indicator met maximum afwijking of een oppervlakte-indicator (zie nota van 5.7).

5.3. Ontgassingsflessen, met hoge vorm, met volume aangepast aan de proefname en aan de rest van apparatuur, voorzien van een merkstreep die overeenstemt met het peil van optimale vulling, met het geometrisch peil, zodat het dode volume zoveel mogelijk zou worden beperkt en de gasstroom in optimale omstandigheden zou opborrellen.

Om die reden moet de opborrelingsbuis eindigen op een smalle hals, een bol met gaatjes of een gesinterd uiteinde (poriën van 100 tot 250 µ). Er dient te worden nagegaan dat de opeenvolgend gebruikte diverse flessen tot dezelfde resultaten leiden. Na elk gebruik, het ontgassingsflesje behandelen door middel van de oplossing kaliumdichromaatzuur (4.10), om de tinsporen (II) die het zou kunnen bevatten, te oxideren.

5.4. Meetketel, met kwartsvenster of ander doorzichtig materiaal met supraviolet (rond 253,7 nm) waarvan de lengte is aangepast aan het gebruikte spectrometrietoestel.

5.5. Toestel waardoor, indien nodig, elke waterstoomcondensatie binnen de meetketel kan worden vermeden. Hiervoor een geschikt systeem aanwenden (infraroodlamp, gezwart elektrisch peertje, epira-diator, droogvanger, enz.).

5.6. Toestel voor kwikstoomopsorping, aan de opening van de meetketel (zie figuur als voorbeeld).

5.7. Bijhorende toestellen.

De figuur toont een voorbeeld van de opstelling van de diverse onderdelen en het werkingsprincipe van de apparatuur in het geval van een meetsysteem met open kringloop (zie nota). Andere toestellen die voldoening geven, kunnen worden gebruikt. Het wegdrijvingsgas kan bijvoorbeeld lucht, stikstof of argon zijn, en een andere absorberende oplossing dan die van het toestel J kan voor het toestel passend zijn (5.6). Nota : Er kan een wegdrijvingssysteem met gesloten kringloop worden gebruikt waarin het kwik wordt gerecycleerd door middel van een pomp. In dit geval is een registrator niet meer nodig en kan rechtstreeks leesapparatuur of een indicator met maximum afwijking worden gebruikt.

6. Monsters.

Onmiddellijk na de monstername, de pH van elk monster aanpassen aan een waarde lager dan of gelijk aan 1 door toevoeging van salpeterzuur (4.3) (zie nota 1). Indien de dosering niet onmiddellijk na de monstername kan worden uitgevoerd, naast het salpeterzuur, 4 ml van de kaliumpermanganaat-oplossing (4.6) per liter monstername toevoegen en, indien nodig, een bijkomende hoeveelheid toevoegen, totdat een blijvende roze kleur wordt verkregen (zie nota 2). De monsternames bewaren in flesjes uit geborosilicateerd glas.

Nota's : 1. Indien men het oplosbaar kwik en het onoplosbaar kwik afzonderlijk wil doseren, een aangepaste scheiding uitvoeren (filtrering op maaswijdte van $0,45 \mu$ of centrifugering) op het monster onmiddellijk na de monstername, vervolgens aan het opgeloste gedeelte het salpeterzuur en de oplossing van kaliumpermanganaat toevoegen. Indien de filtrering wordt gebruikt voor de scheiding, een filter in glasvezel gebruiken teneinde de mogelijke verliezen door opsorping te beperken.

2. Het volume van het monster noteren, alsook dat van de toegevoegde reagentia om ermee rekening te houden bij de blancoproef en bij de berekening van de resultaten. Hierbij dienen dezelfde reagentia voor de monstername en voor de blancoproef te worden gebruikt.)

7. Werkwijze.

7.1. Proefname.

Het volledige monster behandelen (hoofdstuk 6) met de oplossing hydroxylammoniumchloride (4.8) tot oplossing van het mangaan-dioxide, vervolgens, zonder te wachten, twee representatieve proeven van 100 ml nemen van de oplosbare en onoplosbare gedeelten van het monster, en onmiddellijk de dosering verderzetten volgens 7.3, daar de tweede proefname is bestemd voor de controleproef (7.5).

(Nota : Het volume van de proefnames kan worden verminderd, wanneer het monster tamelijk hoge kwikgehaltenes en organische stoffen heeft.

7.2. IJking.

Op het ogenblik van het gebruik, op basis van de kwikstandaardoplossingen (4.13 en 4.14), ten minste vijf proefoplossingen voorbereiden die de reeks van doseerbare gehalten dekt met de gebruikte apparatuur (naargelang het geval, kan deze reeks het interval 0,1 µg kwik per liter tot 10 µg kwik per liter volledig of gedeeltelijk dekken). Elk van deze oplossingen behandelen onmiddellijk na hun voorbereiding, op precies dezelfde manier als de proefname (zie 7.3.1 en 7.3.2).

Tevens op dezelfde manier tewerk gaan door de proefname te vervangen door water (4.1) (nulterm). Naargelang het geval, de verkregen piekhoogten in centimeter of het piekoppervlak in vierkante centimeter meten, en de ijkingscurve trekken.

7.3. Dosering.

7.3.1. Mineralisering.

De proefnames (7.1) of de op 100 ml ontbonden evenmatig delen, die niet meer dan 1 µg kwik bevatten, in kegelvormige kolfjes met geslepen stop brengen. Voorzichtig 10 ml zwavelzuur (4.2) en 2,5 ml salpeter-zuur (4.3) toevoegen door homogenisering na elke toevoeging. 15 ml van de kaliumpermanganaat-oplossing toevoegen (4.6). Indien de dieppaarse verkleuring niet gedurende ten minste 15 min. aanhoudt, schudden en opnieuw 15 ml van de kaliumpermanganaat-oplossing (4.6) toevoegen, om een aanhoudende verkleuring te verkrijgen. Dan 8 ml van de oplossing van kaliumperoxodisulfaat toevoegen (4.7) en gedurende 2 uur opwarmen in een bad met water gebracht op 95°C, dan laten afkoelen aan de omgevingstemperatuur. De tweede proefname voorbehouden voor de controleproef (7.5) en de dosering op de eerste proefname voortzetten. Het overschot aan oxiderend middel verminderen door toevoeging, tot ontcleuring en volledige oplossing van de mangaanoxiden, van de oplossing hydroxylammoniumchloride (4.8), overgieten in één van de flesjes (5.3) en, indien nodig, gedestilleerd water toevoegen, opdat het totale volume het volume bereikt dat overeenstemt met het op het flesje aangebrachte merkteken. (Nota : Indien de 30 ml kaliumpermanganaatoplossing niet volstaat om de verkleuring te doen aanhouden, moeten de proefnames worden verminderd of moet worden gedacht aan een ander type van mineralisering en, in dit geval, is deze werkwijze niet meer toepasbaar.)

7.3.2. Wegdrijving en dosering.

De werking van de apparatuur regelen en meer bepaald het debiet van het wegdrijvingsgas (bijvoorbeeld op 1 l/min) door te werken met een flesje (5.3) dat tot aan het merkteken met water is gevuld (4.1). Wachten totdat de apparatuur en het gasdebiet zich stabiliseren. De gasstroom afleiden en het met water gevulde flesje vervangen door datgene dat de proefoplossing bevat (7.3.1) waaraan, onmiddellijk voordien, 2 ml van de oplossing van tinchloride (II) (4.9) werd toegevoegd (zie nota 1). Schudden, 30 s wachten, dan opnieuw de doorgang van het gas in het flesje herstellen. De wegdrijving van het kwik in de meetketel (5.4) wordt uitgedrukt door de registratie van een piek die snel zijn maximum bereikt.

Als men verwijst naar de hoogte van de pieken, de gaskringloop purgeren door het met water gevuld flesje terug te plaatsen, zodra het absorberen begint af te nemen. Indien de meting wordt uitgevoerd door middel van het oppervlak van de pieken, het verloop van de curve slechts onderbreken na terugkeer van het registreertoestel naar de oorspronkelijke absorberingswaarde. Na elke proef, het ontgassingsflesje purgeren zoals aangeduid in 5.3.

Nota's : 1. Het tinchloride (II) kan het best worden toegevoegd, nadat het flesje werd teruggeplaatst, indien dit is uitgerust met een toestel dat het mogelijk maakt op die manier te werken.

2. Wanneer de tijdens de dosering verkregen piek niet dezelfde vorm vertoont dan die verkregen met een ijkmaat, is het aangewezen het oppervlak van de pieken te meten en niet de hoogte ervan. In elk geval, de afwezigheid van storingen nagaan door de controleproef (7.5).

7.4. Blancoproef.

Een blancoproef uitvoeren door te werken zoals gespecificeerd in 7.3.1 en 7.3.2, door de proefname door water te vervangen (4.1) en door dezelfde hoeveelheid reagentiën als voor de proef te gebruiken. Rekening houden met de volumes reagentiën die tijdens de monsternamen werden overgegeven (zie nota 2 van het hoofdstuk 6). De waarde van de blancoproef bij elke reeks monsternamen controleren (zie bijlage).

7.5. Controleproef.

Een aanwijzing over de mogelijke interferenties kan worden verkregen door herhaling van de bewerkingen, zoals beschreven in het laatste lid van 7.3.1 en in 7.3.2 op de in 7.3.1 voorbehouden tweede proefname, waarbij een gekende hoeveelheid van de kwikstandaardoplossing (4.13) werd toegevoegd. Indien het kwikgehalte te hoog is, werken op een evenmatig deel.

8. Uitdrukking van de resultaten.

Op basis van de hoogte of het oppervlak van de piek (in centimeter of in vierkante

centimeter naargelang het geval) overeenstemmend met de dosering, het kwikgehalte van de proefname bepalen door verwijzing naar de ijkingscurve en rekening houdende met de blancoproef. Bij gebruik van digitaal leesapparatuur of apparatuur met afwijkings-indicator, de kwikmassa in een grafiek brengen naargelang de waargenomen overeenstemmende aanwijzingen. Op basis van deze waarde, het totale kwikgehalte van het monster berekenen, rekening houdende met de volumes reactiemiddelen, toegevoegd op het ogenblik van de afname en van de monsterbehandeling (zie 7.1); en dit gehalte uitdrukken in microgram per liter.

9. Betrouwbaarheid.

In november 1977 werd op het ISO en het BITC (Bureau international technique du chlore) een gezamenlijke interlaboratoriumproef uitgevoerd, enerzijds op een monster Amet 0,58 µg kwik per liter, anderzijds op een monster B met 0,67 µg kwik per liter en 1,5 mg jodide ionen per liter. De statistische analyse van de resultaten volgens de ISO 5725 heeft de volgende aanwijzingen verstrekt :

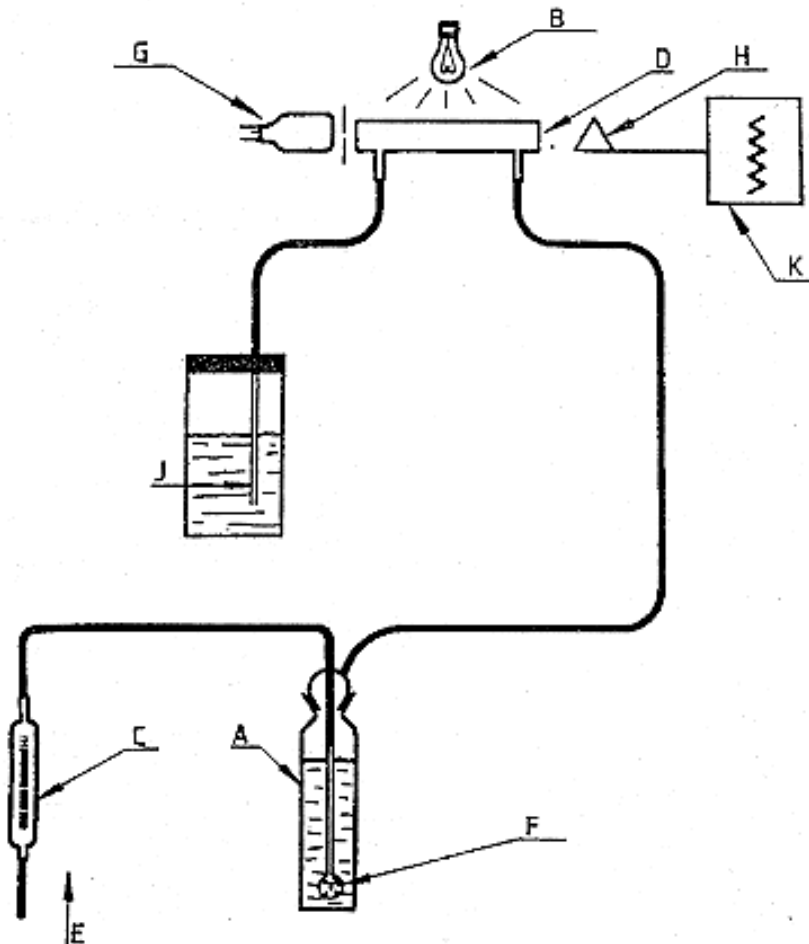
Monster	Aantal deeln.	Aantal uitge.	Gemid. µg/l	Verschil-type			
				Herhaalbaarheid		Herproduceerbaarheid	
				Abso	Relat	Abso	Relat
A	47	3	0,580 3	0,05	8,60%	0,166	28,60%
B	47	5	0,560 9	0,057	10,20%	0,326	58%

10. Proefverslag.

Het proefverslag moet de volgende gegevens bevatten :

- alle nodige inlichtingen voor de volledige identificatie van het monster;
- de aangewende methode;
- de verkregen resultaten;
- de proefvoorwaarden; alle details m.b.t. de handelingen die niet in deze internationale norm zijn voorzien, of facultatief zijn, alsook alle incidenten die de resultaten zouden kunnen hebben beïnvloed.

Figuur : Voorbeeld van apparatuur voor meting in open kringloop :



- A. Ontgassingsflesje (5.3)
- B. Toestel (5.5) voor verwarming van de ketel
- C. Rotameter, ongeveer 1 liter lucht per minuut
- D. Kwartsmeetskotel (5.4)
- E. Geperste lucht of inert gas (4.15), 1 l/min
- F. Glazen opborrelingsbuis afgewerkt met een bol met gaatjes (zie 5.3)
- G. Holle kwikkathodelamp of andere geschikte lamp (zie 5.1)
- H. Ontvangsttoestel van de spectrometer (5.1) (fotovermenigvuldiger en monochromateur)
- J. Toestel voor de opslorping van het kwikstoom (5.6) met iode-oplossing (4.11)
- K. Registrator (5.2)

Gezien om te worden gevoegd bij het besluit van de Brusselse Hoofdstedelijke Regering van 25 september 1997 tot regeling van het beheer van het tandamalgaamafval.

Brussel, 25 september 1997.

Voor de Brusselse Hoofdstedelijke Regering :

De Minister-Voorzitter,
Ch. PICQUE

De Minister van Leefmilieu,
D. GOSUIN

Voor vragen en/of opmerkingen over EMIS kunt u mailen naar emis@vito.be

Copyright © [VITO](#) 23/01/1998

Ontwerp [EMIS](#).