

BEPALING VAN KWIK MET ATOMAIERE FLUORESCENTIE SPECTROMETRIE (AFS)

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure AAC/2/I/B.3 van december 1994.

De beschreven methode laat toe kwik te bepalen in water (percolaat-, peilput- en drinkwater), slib, compost en vaste afvalstoffen. Voor de analyse van vaste afvalstoffen worden de monsters gedestrueerd in teflon recipiënten geplaatst in een microgolfoven zoals beschreven in Ontsluitingsmethoden voor vaste afvalstoffen, CMA/2/II/A.3. Voor de analyse van compost dienen de monsters gedestrueerd te worden volgens de methode beschreven in Bereiding van extracten en analyseoplossingen, CMA/2/IV/C.6.

De ondergrens van de kwik bepalingen is 0,01 µg/l.

2 PRINCIPE

De in de waterige oplossing aanwezige Hg^{2+} ionen worden door toevoegen van tinchloride, gereduceerd tot vluchtig metallisch Hg. Na doorborrelen van de oplossing met argon, wordt de kwikdamp met UV-licht (golflengte van 253,7 nm) bestraald. Bij terugval van de geëxciteerde kwikatomen naar de grondtoestand wordt fluorescentie straling uitgezonden waarvan de intensiteit recht evenredig is met de kwikconcentratie.

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

- De aanwezigheid van lucht of onzuiverheden leidt tot demping van de fluorescentie straling. Om deze interferentie uit te sluiten wordt de kwikdamp afgeschermd door een bijkomende argonstroom (sheath flow). Een gasdebiet van resp. 0,2 en 0,3 l/min voor de carrier- en de sheath argonstroom, geven metingen met de beste precisie.
- Tussen de kwikgasgenerator en de atomaire fluorescentiemeter wordt een droogtrap (permatube) geplaatst om eventuele vochtoverbrenging te vermijden.
- De fluorescentiemeter dient een 12 uur voor het starten van metingen gestabiliseerd te worden.
- Daar kwik gemakkelijk geadsorbeerd wordt aan de wanden dienen voorzorgsmaatregelen genomen te worden om geheugen effecten te verminderen. Dit is mogelijk door : inkorten van het verbindingsstuk tussen de kwikgasgenerator en de detector (ca. 2 cm), reductie van het contactoppervlak met de kwikdamp.
- Verschillende anorganische kwikverbindingen (bv. kwiksulfide) en organische kwikverbindingen worden, zonder voorafgaande ontsluiting, niet of onvolledig bepaald.

4 MONSTERBEHANDELING

- Indien de waterige monsters niet onmiddellijk worden geanalyseerd, dient ter conservering kaliumdichromaatoplossing te worden toegevoegd en aangevuld met salpeterzuur.

- Om uitwisselingsreacties (adsorptie/desorptie van kwik) te vermijden dienen de te analyseren monsters bewaard te worden in geschikte kunststofrecipiënten (perfluoroethyleen of polypropyleen)
- De gebruikte recipiënten dienen voorafgaand aan de analyses getest te worden op eventuele aanwezigheid van kwik. Bovendien dient mogelijke adsorptie gecontroleerd te worden.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

- Kwik detectiesysteem bestaande uit : kwikgasgenerator, fluorescentie spectrometer en autosampler : uitgerust voor het plaatsen van 48 recipiënten. De sturing van het toestel en de verwerking van de resultaten gebeurt softwarematig.

De continue-flow kwikdamp generator bestaat uit :

- draaggas toevoer
- pompsysteem voor een continue flow van tinchloride, blanco en monster oplossing
- T-stuk waar de tinchloride oplossing en de blanco of het monster worden gemengd
- gas/vloeistof scheider.

De omschakeling van blanco en monsteroplossing gebeurt langs 2 tweewegskranen zoals weergegeven in de figuur.

De fluorescentie spectrometer bestaat uit :

- hoge intensiteit kwiklamp
- meetcel waarin de kwikdamp wordt geleid door middel van argongasstroom
- interferentiefilter voor isolatie van de 254 nm resonantielijne
- fotometrische detector.

De analoge output van de fluorescentiedetector wordt naar de computer geleid gebruik makend van een A/D convertor.

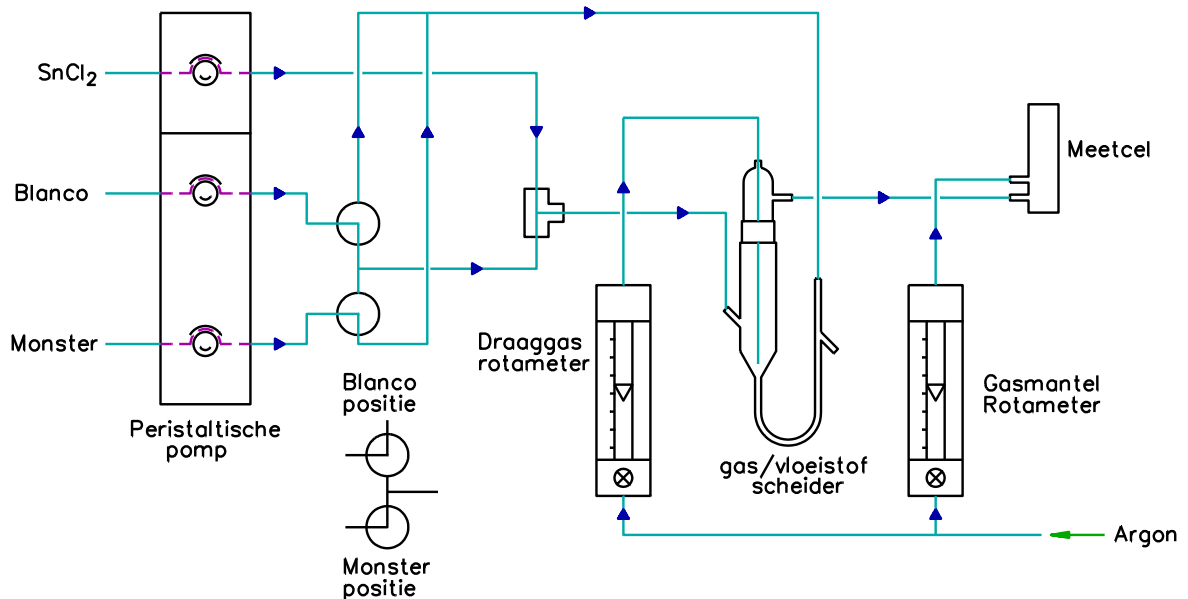


Fig. 1 : Schematisch flowdiagram van het kwik detectiesysteem

- Maatkolven van 100 ml en 50 ml

- Pipetten : bereik van 100 µl - 1 ml
- Analytische balans (0,1 mg)
- Membraanfilter (0,45 µm)

6 REAGENTIA

De gebruikte reagentia hebben een pro-analyse zuiverheidsgraad, het gebruikte water is gebidestilleerd.

- Argon gas, Ar
- Tinchloride, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Waterstofchloride geconcentreerd, HCl 12 M
- Kwiknitraat, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Salpeterzuur geconcentreerd, HNO_3 (subboiled)
- Zwavelzuur, H_2SO_4 18 M (95 - 97 %, 1,84 kg/l)
- Zwavelzuur, H_2SO_4 1,5 M (83 ml H_2SO_4 18M in 1000 ml water)
- Kaliumdichromaat stockoplossing, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
3,5 g kaliumdichromaat oplossen in 100 ml gebidestilleerd water.
- Tinchloride reagensoplossing
25 g tinchloride wordt opgelost in 100 ml kokend geconcentreerd zoutzuur. Aan deze oplossing wordt 150 ml water en 750 ml 1,5 M H_2SO_4 toegevoegd. Deze oplossing wordt gekoeld bewaard. en doorborreld met stikstof gedurende 30 min.
- Blanco spoeloplossing
Aan 100 ml geconcentreerd salpeterzuur wordt 2 ml kaliumdichromaatoplossing toegevoegd en vervolgens aangelengd tot 1 l met gebidestilleerd water.
- Kwik stockoplossing
(Hg) = $1,000 \pm 0,002$ g/l, ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in HNO_3 0,5 mol/l)
- Kwik standaardoplossingen
Deze standaardoplossingen worden onmiddellijk voor gebruik bereid.
- Kwik standaardoplossing I : 10 mg Hg/l
1 ml stockoplossing in een maatkolf van 100 ml pipetteren, 5 ml geconcentreerd salpeterzuur en 100 µl kaliumdichromaatoplossing toevoegen. Aanlengen tot de maatstreep met gebidestilleerd H_2O
- Kwik standaardoplossing II : 1 mg Hg/l
100 µl van de kwik stockoplossing in een maatkolf van 100 ml pipetteren, 5 ml geconcentreerd salpeterzuur toevoegen en 100 µl kaliumdichromaatoplossing toevoegen. Aanlengen tot de maatstreep met gebidestilleerd H_2O
- Kwik standaardoplossing III : 0,1 mg Hg/l
1 ml van standaardoplossing I in een maatkolf van 100 ml pipetteren, 5 ml geconcentreerd salpeterzuur toevoegen en 100 µl kaliumdichromaatoplossing toevoegen. Aanlengen tot de maatstreep met gebidestilleerd H_2O
- Kwik standaardoplossing IV : 0,01 mg Hg/l
1 ml van standaardoplossing II in een maatkolf van 100 ml pipetteren, 5 ml geconcentreerd salpeterzuur en 100 µl kaliumdichromaatoplossing toevoegen. Aanlengen tot de maatstreep met gebidestilleerd water.
- Calibratie blanco:
5 ml geconcentreerd salpeterzuur en 100 µl kaliumdichromaat stockoplossing in een maatkolf van 100 ml pipetteren, aanlengen met gebidestilleerd water tot de maatstreep.
- Procedure blanco :

blanco oplossing die dezelfde analysegang heeft gevolgd als toegepast voor de monsteroplossing.

- Kwik ijkoplossingen :
voor de bereiding van 100 ml van de ijkoplossingen pipetteert men de in de tabel vermelde hoeveelheden standaardoplossing in een maatkolf van 100 ml en voegt men 2 ml geconcentreerd salpeterzuur toe. De oplossingen worden aangelengd tot 100 ml met gebidestilleerd water.

Meetbereik µg/l	Concentratie ijkoplossing µg/l	µl toe te voegen standaardoplossing
10 - 100	0	0
	10	100 standaard-
	20	200 oplossing I
	50	500
	100	1000
2 - 20	0	0
	2	200 standaard-
	5	500 oplossing II
	10	1000
	20	2000
0,1 - 2	0	0
	0,1	100 standaard-
	0,5	500 oplossing III
	1,0	1000
	2,0	2000
0,025 - 0,1	0	0
	0,025	250 standaard-
	0,050	500 oplossing IV
	0,075	750
	0,1	1000

7 ANALYSEPROCEDURE

Voor de ontsluiting van kwik uit slib en sedimenten wordt verwezen naar de onsluutingsmethode voor metaalverbindingen uit vaste afvalstoffen beschreven in CMA/2/II/A.3. Na ontsluiting worden de monsters gefiltreerd op een membraanfilter (0,45 µm).

De tinchloride reagensoplossing en de blanco oplossing worden overgebracht in de daarvoor voorziene recipiënten van de kwikgasgenerator. Voor de bereidingswijze van deze oplossingen wordt verwezen naar punt 6. De reagensoplossing wordt met een snelheid van 3 ml/min aangepompt, de standaard- en de monsteroplossingen en de blancooplossing met een snelheid van 7 ml/min.

Monster oplossing wordt gedurende 5 s aangepompt (delay time), vervolgens wordt de klep omgeschakeld zodat monsteroplossing terecht komt in de kwikgasgenerator. Het signaal stijgt om een maximum te bereiken (rise time 30 s), gedurende de volgende 120 s (analyse time) wordt de kwikconcentratie gemeten (piekhoogte). Vervolgens wordt gedurende 60 s blanco aangepompt waarbij het signaal daalt zodat opnieuw de basislijn wordt bereikt (memory time).

Afhankelijk van de concentratie aan kwik in de te analyseren monsters wordt op de fluorescentie detector een bepaald meetbereik ingesteld.

De meetbereiken die kunnen ingesteld worden zijn :

- range 1 : meetbereik van 10 - 100 µg/l
- range 10 : meetbereik van 2 - 20 µg/l
- range 100 : meetbereik van 0,1 - 2 µg/l
- range 1000 : meetbereik van 0,025 - 0,1 µg/l

Voor elk meetbereik wordt voor het opstellen van een ijkcurve de nodige ijkoplossingen bereid zoals vermeld in de tabel (zie 6. Reagentia).

De calibratiecurve wordt opgesteld aan de hand van 4 meetwaarden en de calibratieblanco gelegen in het gekozen meetbereik waarbinnen de kwikconcentraties van de te analyseren monsters vallen.

De ijkoplossingen worden steeds gemeten van de laagste naar de hoogste concentratie om eventuele geheugeneffecten te vermijden dient blanco oplossing te worden gemeten na het geanalyseerde monster tot een nulsignaal wordt bekomen.

Bij hogere zuurconcentraties in het monster zal een aangepaste verdunning uitgevoerd worden zodat een gelijke concentratie bekomen wordt als deze in de blanco en ijkoplossingen.

Voor een gedetailleerde beschrijving van de instrumentinstellingen en het gebruik van het kwikmeetsysteem wordt verwezen naar de richtlijnen van de producent.

8 BEREKENINGEN

Een calibratiecurve wordt opgesteld waarbij in abscis de piekhoogte voor elke gemeten standaard wordt uitgezet, in ordinaat de kwikconcentratie in µg/l (5 meetwaarden). De kwikconcentratie van het geanalyseerde monster wordt bekomen door directe aflezing uit de calibratiecurve. Hierbij dient rekening te worden gehouden met eventuele bijdrage van de gemeten waarde voor de procedure blanco.

Voor vaste afvalstoffen wordt de kwikconcentratie uitgedrukt in mg/kg. Bij de omrekening wordt het volume bekomen na ontsluiting van de vaste afvalstof en de afgewogen hoeveelheid monster ingebracht.

9 VEILIGHEID

Kwik(II)nitraat, Hg (NO₃)₂.2H₂O

R : 26/27/28-33

S : 1/2-13-28-45

- Giftig
- De stof is een sterk oxidatiemiddel en reageert heftig met brandbare en reducerende stoffen.
- De oplossing in water is corrosief.

Tin(II)chloride, SnCl₂.2H₂O

- de stof ontleedt bij verhitting onder vorming van corrosieve dampen
- de stof is een sterk reductiemiddel en reageert heftig met oxidatiemiddelen

Zwavelzuur, H₂SO₄

R : 35

S : 2-26-30

- Enkel gebruiken in de zuurkast
- Bijtend op de ogen, de huid en de ademhalingsorganen
- Inademing van damp en/of nevel kan ademnood veroorzaken
- Niet met de mond pipetteren
- NOOIT water in zuur gieten, bij verdunnen ALTIJD zwavelzuur in water gieten

Salpeterzuur, HNO₃

R : 35

S : 2-23-26-27

- Corrosief, stekende geur
- Nooit water in zuur gieten, bij verdunnen altijd zuur aan water toevoegen

10 REFERENTIE

- PS Analytical, Merlin Service Manual : Fluorescence Detector Manual, Large Volume Autosampler manual, The TouchStone program overview, Kent, 1988