

~~~~~

*Bepaling van kwik met behulp van atomaire  
fluorescentiespectrometrie (AFS)*

~~~~~

INHOUD

1	TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	OPMERKINGEN	3
4	APPARATUUR EN MATERIAAL	4
4.1	APPARATUUR.....	4
4.2	MATERIAAL.....	4
5	REAGENTIA EN OPLOSSINGEN	4
6	PROCEDURE	7
6.1	MONSTERNEMING.....	7
6.2	MONSTERVEROEBEREIDING	7
6.3	METING	9
7	DATA-ANALYSE EN BEREKENINGEN	10
8	RAPPORT	11
9	REFERENTIES	11

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure beschrijft de bepaling van kwik in water (grond-, drink-, regen-, oppervlakte- en afvalwater).

Het potentiële lineaire bereik van de methode is ongeveer van 1 ng/l tot 100 µg/l. In praktijk overspant het werkgebied echter een concentratiebereik van 10 ng/l tot 10 µg/l. Monsters met een hogere kwikconcentratie dan het werkgebied kunnen na een gepaste verdunning gemeten worden.

De detectielimiet van de methode is afhankelijk van de instellingen van het toestel en het gebruikte kalibratiegebied. Als men reagentia met een hoge zuiverheidsgraad gebruikt is een detectielimiet van minder dan 1 ng/l haalbaar.

De relatieve standaard deviatie is minder dan 5 % voor concentraties groter dan twintig maal de detectielimiet.

De gevoeligheid is afhankelijk van de toestelinstellingen.

2 PRINCIPE

Belangrijk voor de bepaling is dat alle kwikverbindingen (metallisch kwik, anorganische kwik, of organokwik) die voorkomen in het monster worden omgezet naar Hg^{2+} . Hiervoor moet in de meeste gevallen een ontsluiting uitgevoerd worden.

De aard van de toegepaste ontsluiting is afhankelijk van de conserveringstechniek die werd toegepast op de monsters. Zie hiervoor 6.2.

De Hg^{2+} -ionen in de monsteroplossing worden tijdens de bepaling door toevoegen van tin(II)chloride gereduceerd tot vluchtig metallisch Hg dat door te purgeren met argon uit de oplossing wordt gehaald. De kwikdamp wordt, na verschillende droogstappen te hebben ondergaan, met UV-licht (golflengte van 253,7 nm) bestraald en geëxciteerd. Bij terugval van de geëxciteerde kwikatomen naar de grondtoestand wordt fluorescentiestraling uitgezonden waarvan de intensiteit recht evenredig is met de kwikconcentratie.

3 OPMERKINGEN

- Bij de bepaling van lage concentraties dient men veel aandacht te besteden aan contaminatie en verlies van de te bepalen elementen als de grootste bron van fouten tijdens de bepaling. Ernstige contaminatieproblemen kunnen optreden zowel bij de bemonstering als bij de bewaring van de monsters. Deze kunnen veroorzaakt zijn door onvoldoende reiniging van de gebruikte recipiënten of door onzuiverheden in de reagentia. Verlies van metalen gebeurt door adsorptie en/of precipitatie in de bemonsteringsrecipiënten te wijten aan onvoldoende aanzuren van de monsteroplossingen. Daarom worden er enkel recipiënten gebruikt die met zuur en water gespoeld zijn.
Richtlijnen voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt gegeven in WAC/I/A/010.
- Het is aanbevolen om recipiënten te gebruiken vervaardigd uit polytetrafluorethyleen (PTFE), perfluoro(ethyleen/propyleen) (FEP), borosilicaatglas of kwarts voor de

opslag, collectie en verwerking van de monsters. Polypropyleen en polyethyleen worden niet aanbevolen omdat deze doorlaatbaar zijn voor kwikdamp.

- Anionen die sterke complexen met kwik vormen kunnen onderdrukking van het signaal veroorzaken. Deze zijn onder andere sulfide, jodide en bromide. Het BrCl-reagens veroorzaakt echter geen onderdrukking als het op de juiste manier gebruikt wordt.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

4.1 Apparatuur

4.1.1 Kwikdetectiesysteem

Bestaande uit : autosampler

kwikgasgenerator
gas-vloeistof scheider
droogtrappen
fluorescentiespectrometer

4.1.2 Gastoevoer

Gebruik argongas met een hoge zuiverheidsgraad (99,99 %) voor maximale gevoeligheid. De toevoer moet gebeuren via een tweestapsregulator. Het gebruik van een zuivering met behulp van actieve kool kan aangeraden zijn. Stikstofgas mag ook gebruikt worden maar dan daalt de gevoeligheid van de methode.

4.1.3 Verwarmingstoestel

Dit kan een elektrische verwarming, een microgolfoven of een autoclaaf zijn, samen met de geschikte ontsluitingsrecipiënten.

4.2 Materiaal

4.2.1 Maatkolven van 50 ml (borosilicaatglas)

4.2.2 Maatkolven van 100 ml (borosilicaatglas)

4.2.3 Maatkolven van 1000 ml

4.2.4 Maatkolf van 2000 ml

4.2.5 Plastic recipiënten van 50 ml voor bewaring van de ontsloten monsters

4.2.6 Automatische pipet van 10-100 µl

4.2.7 Automatische pipet van 100-1000 µl

4.2.8 Automatische pipet van 500-2500 µl

4.2.9 Automatische pipet van 2500-5000 µl

4.2.10 Ontsluitingsrecipiënten

4.2.11 Doseerpompen voor het toevoegen van zuur

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

5.1 Algemeen

Reagentia en water kunnen kwik als onzuiverheid bevatten. Gebruik voor metingen op laag niveau, met een hoge gevoeligheid, ultra pure reagentia of reagentia met een lage kwikconcentratie vergeleken met die in de monsters met de laagste concentratie.

5.2 Ultra puur water

Ultra puur water: (elektrische geleidbaarheid kleiner dan $0,1 \text{ mS m}^{-1}$, equivalent met een weerstand groter dan $0,01 \text{ M}\Omega \text{ m}$ bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een waterzuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan $0,18 \text{ M}\Omega \text{ m}$ (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

5.3 BrCl-reagens

Los $2,7 \text{ g KBr}$ op in 250 ml geconcentreerd zoutzuur. Roer de oplossing gedurende 1 uur . Voeg al roerend en langzaam $3,8 \text{ g KBrO}_3$ toe. Wanneer alle KBrO_3 is toegevoegd, zal de oplossing geel/oranje gekleurd zijn. Roer de oplossing nog 1 uur alvorens af te sluiten.

5.4 L-ascorbinezuur oplossing, $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] = 100 \text{ g/l}$

Los $10 \text{ g L-ascorbinezuur}$ op in water (5.2) in een 100 ml maatkolf en leng aan tot de maatstreep. De oplossing dient wekelijks aangemaakt te worden.

5.5 Salpeterzuur, geconcentreerd

Salpeterzuur is zowel verkrijgbaar als $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40 \text{ g/ml}$ ($w(\text{HNO}_3) = 650 \text{ g/kg}$) en als $\rho(\text{HNO}_3) = 1,42 \text{ g/ml}$ ($w(\text{HNO}_3) = 690 \text{ g/kg}$). Beide mogen gebruikt worden voor deze methode op voorwaarde dat ze een minimale hoeveelheid kwik bevatten.

5.6 Kaliumdichromaat oplossing, $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] = 50 \text{ g/l}$

Los $50 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ op in 500 ml water (5.2) en leng aan naar 1000 ml met water (5.2).

5.7 Zoutzuur, geconcentreerd

$\rho(\text{HCl}) = 1,19$ ($w(\text{HCl}) = 360 \text{ g/kg}$) met een minimale hoeveelheid kwik.

5.8 Tin(II)chloride oplossing, $[\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 20 \text{ g/l}$

Voeg $10,0 \text{ g tin(II)chloride dihydraat}$ bij 150 ml zoutzuur (5.7) en verwarm licht om op te lossen. Leng vervolgens aan tot 500 ml met water (5.2). Om elk spoor van kwik uit de oplossing te verwijderen kan de oplossing uitgeblazen worden met argon, stikstofgas of lucht met een debiet van bijvoorbeeld 2 l/min gedurende 15 min .

Opmerking 1: De gebruikte reagentia moeten voor de aanmaak van deze oplossing niet echt een hoge zuiverheid hebben, omdat de oplossing na bereiding gepurgeerd wordt waardoor eventueel aanwezige kwik verwijderd wordt.

5.9 Reagentia blanco

Deze oplossing bevat dezelfde hoeveelheden zuur en reagentia als de monsters in de meetreeks maar geen kwik. Ze wordt aangemaakt vanuit water (5.2).

Opmerking 2: Op een continu systeem kan de reagentia blanco gemeten worden als achtergrond voor een automatische blancocorrectie. Deze oplossing kan eventueel spoorconcentraties kwik bevatten.

5.10 Kwik standaardoplossingen

Belangrijk bij de aanmaak van de kwikstandaarden is dat ze in dezelfde matrix aangemaakt worden als de monsters. Naargelang de conserverings- en ontsluitingsmethode wordt de hoeveelheid zuur en reagentia in de standaardoplossingen aangepast.

5.10.1 Kwik stockoplossing A, [Hg] = 1 000 mg/l

Gebruik hiervoor een commercieel verkrijgbare standaardoplossing. Deze oplossing is minstens zes maanden stabiel.

Men kan ook een stockoplossing bereiden vanuit vaste stoffen met een ultra hoge zuiverheidsgraad (99,99 % of 99,999 % (massafractie) zuiverheid). Los 0,1354 g HgCl₂ op in 20 ml water (5.2). Voeg 5 ml salpeterzuur (5.5) toe en leng aan naar 100 ml.

Waarschuwing: Dit anorganische zout mag NIET gedroogd worden, het is zeer giftig.

5.10.2 Kwik stockoplossing B, [Hg] = 10 mg/l

Voeg 1 ml stockoplossing A (5.10.1) toe aan een borosilicaat maatkolf van 100 ml die ongeveer 20 ml water (5.2) bevat. Voeg zuren en reagentia toe en leng aan tot de maatstreep. Deze stockoplossing wordt wekelijks bereid.

5.10.3 Kwik stockoplossing C, [Hg] = 100 µg/l

Verdun 1 ml stockoplossing B (5.10.2) naar 100 ml met reagentia blanco (5.9) in een borosilicaat maatkolf. Maak deze oplossing op dezelfde dag als de meting aan.

5.10.4 Kwik stockoplossing D, [Hg] = 1 µg/l

Verdun 1 ml stockoplossing C (5.10.3) naar 100 ml met reagentia blanco (5.9) in een borosilicaat maatkolf. Maak deze oplossing vers aan voordat de metingen gestart worden.

5.10.5 Kalibratiestandaarden

Maak een minimum van vijf kwik kalibratiestandaarden aan die de het gehele concentratiegebied dat men wil meten overspannen door verdunningen van kwikstockoplossingen C (5.10.3) en D (5.10.4). Elke kalibratiestandaard moet dezelfde matrix als de monsters bevatten. Ze worden dagelijks aangemaakt in borosilicaat maatkolven.

De matrix van de reagentia blanco oplossing (5.9) moet dezelfde zijn als die van de (al dan niet ontsloten) monsters.

Voor een concentratiegebied van bijvoorbeeld 10 tot 100 ng/l wordt als volgt gewerkt:

Maak 5 kalibratiestandaarden aan met een concentratie van 10; 30; 50; 70 en 100 ng/l door respectievelijk 1; 3; 5; 7 en 10 ml van kwik stockoplossing D (5.10.4) aan te lengen naar 100 ml met reagentia blanco (5.9).

Voor een concentratiegebied van bijvoorbeeld 2 tot 20 ng/l wordt als volgt gewerkt:

Maar eerst een stockoplossing aan van 100 ng/l door 10 ml van kwik stockoplossing D (5.10.4) aan te lengen naar 100 ml met reagentia blanco (5.9).

Vervolgens worden 5 kalibratiestandaarden aangemaakt met een concentratie van 2; 5; 10; 15 en 20 ng/l door respectievelijk 2; 5; 10; 15 en 20 ml vanuit deze stockoplossing van 100 ng/l aan te lengen naar 100 ml met reagentia blanco (5.9).

Opmerking 3: Het concentratiegebied kan eventueel uitgebreid worden van 0 tot 2 µg/l voor routinematige milieumetingen.

Hiervoor maakt men 5 kalibratiestandaarden aan met een concentratie van 0; 0,1; 0,5; 1 en 2 µg/l door respectievelijk 0; 0,1; 0,5; 1 en 2 ml van kwik stockoplossing C (5.10.3) aan te lengen naar 100 ml met reagentia blanco (5.9).

6 PROCEDURE

6.1 Monsterneming

Richtlijnen voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt gegeven in WAC/I/A/010.

Het monsternemingsrecept mag geen kwik bevatten en geen verlies door adsorptie en diffusie veroorzaken.

De monsters worden ter plekke gestabiliseerd door toevoegen van 0,1 % kaliumdichromaatoplossing (5.6) en 2 % salpeterzuur (5.5) of door toevoegen van 2,5 % BrCl-reagens (5.3). Indien dit niet gebeurde moet bij aankomst in het labo het monster zo snel mogelijk geconserveerd worden.

Verifieer dat alle monsters een geel-oranje kleur hebben, veroorzaakt door een overmaat dichromaat of BrCl. Indien nodig moet er extra dichromaatoplossing (5.6) of BrCl-reagens (5.3) toegevoegd worden.

Door de instabiliteit van kwik, in lage concentraties, in waterige monsters is het noodzakelijk dat de monsters zo snel mogelijk naar het labo worden overgebracht. Bij ontvangst in het labo moeten de monsters onmiddellijk verwerkt worden volgens de ontsluitingsprocedure zoals beschreven in 6.2.

Het is aanbevolen om recipiënten gemaakt van polytetrafluorethyleen (PTFE), perfluoro(ethyleen/propyleen) (FEP), borosilicaatglas of kwarts te gebruiken voor de opslag, collectie en verwerking van de monsters.

Voor waterige monsters moet er ook steeds een veldblanco worden genomen en, indien nodig, geanalyseerd. Gebruik hetzelfde type recept en dezelfde reagentia bij de monsterneming. Behandel deze veldblanco dan verder als een monster.

6.2 Monstervoorbereiding

Afhankelijk van de conserveringsmethode die werd toegepast op de monsters moet er al dan niet een specifieke ontsluiting uitgevoerd worden.

In WAC/I/A/010 worden twee verschillende conserveringstechnieken beschreven voor kwik in water: ofwel met dichromaat in combinatie met salpeterzuur, ofwel met BrCl-reagens in HCl.

Indien er werd geconserveerd met dichromaat dan moet op alle watermatrices een zuurontsluiting uitgevoerd worden zoals beschreven in WAC/III/B/002 ofwel met het BrCl-reagens zoals beschreven in 6.2.1.

Indien er werd geconserveerd met BrCl dan moeten enkel oppervlakte- en afvalwater nog een bijkomende ontsluiting ondergaan volgens WAC/III/B/001 of WAC/III/B/002 ofwel met het BrCl-reagens zoals beschreven in 6.2.1, tenzij de nodige gegevens beschikbaar zijn die aantonen dat het type afvalwater dat door het laboratorium wordt geanalyseerd

gelijkwaardige resultaten geeft zonder ontsluiting bij verhoogde temperatuur. Grond- en drinkwater mogen dan rechtstreeks gemeten worden.

Onderstaande tabel geeft voor elke watermatrix weer wanneer en welke bijkomende ontsluitingsmethode vereist wordt.

Conserveringsmethode	Oppervlaktewater	Afvalwater	Grondwater	Drinkwater
$K_2Cr_2O_7 + HNO_3$	WAC/III/B/002 BrCl (hT)	WAC/III/B/002 BrCl (hT)	WAC/III/B/002 BrCl (kT)	WAC/III/B/002 BrCl (kT)
BrCl	WAC/III/B/001 WAC/III/B/002 BrCl (hT)	WAC/III/B/001 WAC/III/B/002 BrCl (hT)	Geen	Geen

De BrCl-ontsluitingsmethode wordt onderverdeeld in een methode op kamertemperatuur (BrCl (kT)) en een methode waarbij het monster wordt verwarmd (BrCl (hT)). Zie ook 6.2.1.

Opmerking 4: Indien methode WAC/III/B/001 of WAC/III/B/002 wordt gebruikt voor de ontsluiting is het wel belangrijk dat de gesloten ontsluitingsvarianten (Annex C en D) hiervoor gebruikt worden, dit om verlies van Hg tijdens de ontsluiting te vermijden. Om deze reden wordt er bij deze methodes ook een weinig $K_2Cr_2O_7$ aan de ontsluitingsoplossing toegevoegd.

6.2.1 Ontsluiting met BrCl-reagens

Ontsluiting met BrCl-reagens bij kamertemperatuur, BrCl (kT)

Deze ontsluiting kan toegepast worden voor grond- en drinkwater, indien geconserveerd werd met dichroomaat. Bij conservering met BrCl-reagens moet er geen bijkomende ontsluiting gebeuren.

Breng, nauwkeurig, een gekende fractie (30 tot 40 ml) van het monster over in een recipiënt van 50 ml. Het is ook toegestaan om een bepaalde massa van het monster te nemen. In dit geval wordt dan het volume berekend vanuit deze massa en de dichtheid van het monster.

Voeg 1,25 ml BrCl-reagens (5.3) toe, leng aan naar 50 ml met water (5.2) en sluit het recipiënt.

Laat de monsters vervolgens minstens ½ uur staan alvorens ze te meten. Indien de monsters opgeslagen worden moeten ze binnen de zeven dagen na monsterneming geanalyseerd worden.

Als de gele kleur, afkomstig van vrij broom in de oplossing, niet aanwezig blijft gedurende 30 min of gedurende de opslag, dan moet er extra BrCl-reagens (5.3) toegevoegd worden. Er moet dan ook een nieuwe reagentia blanco-oplossing aangemaakt worden die dezelfde hoeveelheid reagentia bevat als deze monsters en mee worden geanalyseerd.

Ontsluiting met BrCl-reagens bij verhoogde temperatuur, BrCl (hT)

Deze ontsluiting kan toegepast worden voor oppervlakte- en afvalwater.

Voor deze methode wordt dezelfde methodiek gebruikt als bij WAC/III/B/001 of WAC/III/B/002 (Annex C en D, gesloten ontsluitingen). Maar in plaats van de ontsluitingszuren (salpeterzuur en/of zoutzuur) wordt er hier 2,5 ml BrCl-reagens (5.3) toegevoegd per 25 ml monster. Na de ontsluiting wordt het monster aangelengd naar 50 ml met water (5.2).

6.3 Meting**6.3.1 Opstarten van het toestel**

Configureer het toestel zoals aangegeven door de fabrikant.

Controleer dagelijks alle leidingen en vervang indien nodig. Alle lengtes van de leidingen tussen de autosampler, gasgenerator en detector moeten minimaal gehouden worden.

Vul de respectievelijke containers met reagentia blanco- (5.9) en tinchloride- (5.8) oplossing.

Schakel de pomp aan en controleer of alle drie de lijnen (tinchloride, blanco en monster) goed lopen. De ratio tussen de debieten van de tinchloride t.o.v. blanco/monsters is belangrijk en moet zo constant mogelijk zijn.

Schakel de argontoevoer voor het draaggas en droogtrappen aan. De debieten moeten ingesteld worden naargelang de aanbevelingen van de fabrikant van het toestel.

Selecteer de juiste meetmethode in de software van het toestel.

Opmerking 5: Het is aanbevolen om de tinchloride oplossing en de reagentia blanco oplossing continu te doorborrelen met argon om op die manier kwikcontaminatie te voorkomen en de basislijn te verlagen.

6.3.2 Meetprocedure**Verwijderen overmaat BrCl (indien nodig)**

Indien er werd gewerkt met het BrCl-reagens dan moet de overmaat broom in de oplossingen verwijderd worden. Onmiddellijk voor de metingen wordt dan 200 µl van de L-ascorbinezuuroplossing (5.4) per 1 ml BrCl-reagens (5.3) – dat aan de monster-, standaard- en blanco-oplossingen werd toegevoegd – toegevoegd aan deze oplossingen. De gele kleur van het vrije broom verdwijnt. Aan de monsters en blanco's waaraan een extra hoeveelheid BrCl-reagens (5.3) werd toegevoegd moet eventueel ook een grotere hoeveelheid L-ascorbinezuuroplossing (5.4) gevoegd worden.

Samengevat wil dit dus zeggen dat bij metingen van grond- en drinkwaters vlak voor de meting van de standaarden en de monsters 50 µl L-ascorbinezuuroplossing (5.4) per 10 ml standaard of monster wordt toegevoegd.

En bij de bepaling van oppervlakte- en afvalwaters wordt vlak voor de meting van de standaarden en de monsters 100 µl L-ascorbinezuuroplossing (5.4) per 10 ml standaard of monster toegevoegd.

Opmerking 6: Hydroxylamine hydrochloride mag ook gebruikt worden in plaats van ascorbinezuur. Maar dit kan echter stikstofgas genereren waardoor er onderdrukking van het signaal kan optreden.

Meting

Terwijl de tinchloride en blanco-oplossing door de vloeistof/gas-scheider gepompt worden kan er gecontroleerd worden of het systeem stabiel is door te kijken of voor deze achtergrondmeting een stabiel fluorescentiesignaal wordt bekomen.

Laad de autosampler met de standaarden, de monsters en de blanco's en analyseer ze. Per monster worden minimaal twee replica's gemeten, het gemiddelde van deze metingen wordt genomen voor de berekening van het resultaat.

Analyse van de veldblanco geeft aan of er contaminatie gebeurde tijdens de monsterneming en -voorbereiding.

7 DATA-ANALYSE EN BEREKENINGEN

7.1 Berekeningen

Elke verdunning die op de monsters werd toegepast wordt in rekening gebracht bij de berekening van de resultaten.

De resultaten van monsters worden gecorrigeerd voor de concentratie kwik die gevonden werd in hun overeenkomende reagentia blanco-oplossing.

De berekening gebeurt door middel van een lineaire kalibratiecurve waarbij het fluorescentiesignaal (Y-as) wordt uitgezet t.o.v. de kwikconcentratie (X-as). De curve wordt niet doorheen het nulpunt geforceerd.

Opmerking 7: Niet-lineaire kalibratiecurves worden ook toegestaan.

7.2 Uitdrukking van de resultaten

Het instrument werd gekalibreerd over een gepast werkgebied gebruik makend van standaardoplossingen zoals beschreven in 5.10.5. De monsters worden gemeten onder dezelfde condities als de standaarden en de concentraties worden berekend vanuit de kalibratiecurve.

De resultaten worden voor elk monster uitgedrukt in een geschikte eenheid, rekening houdend met alle verdunningen die erop werden uitgevoerd. De resultaten worden uitgedrukt in twee significante cijfers.

Bijvoorbeeld:

Kwik (Hg) 0,17 µg/l

Kwik (Hg) 14 ng/l

8 RAPPORT

Dit hoofdstuk specificeert welke informatie er in het test rapport moet meegegeven worden. Volgende zaken moeten minstens vermeld worden:

- Een verwijzing naar deze WAC-methode (WAC/III/B/014);
- Een complete identificatie van het monster;
- Uitdrukking van de resultaten zoals weergegeven in hoofdstuk 7;
- De monstervoorbereiding, indien van toepassing;
- Elke afwijking van deze methode, en de details van alle omstandigheden die het resultaat zouden kunnen hebben beïnvloed.

9 REFERENTIES

- NBN EN 13506: 2001 Waterkwaliteit - Bepaling van kwik met behulp van atomaire fluorescentiespectrometrie.
- EPA 1631, Revision B: 1999 - Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor fluorescence spectrometry