

Conservering en behandeling van watermonsters

INHOUD

1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	3
2	TERMEN EN DEFINITIES	3
3	PRINCIPE	3
4	VOORBEHANDELING	10
4.1	<i>Homogenisatie</i>	10
4.2	<i>Deelbemonstering</i>	10
5	REFERENTIES	11

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure **vervangt procedure WAC/I/A/010 van januari 2012 en** beschrijft de voorbehandeling van de monsters voor de bepaling van het gehalte aan anorganische en organische parameters op water.

Het doel van de in deze methode beschreven voorbehandeling is de bereiding van een analysemonster dat een gehalte aan verontreinigingen bevat dat gelijk is aan het gemiddelde verontreinigingsgehalte van het gehele oorspronkelijke monster. ~~De methode beschrijft de mogelijke scheiding van het monster in afzonderlijke fasen indien deze visueel waarneembaar zijn. Na bepaling van de relatieve fasensamenstelling van het monster en analyse van de afzonderlijke fasen kunnen de gevonden gehalten teruggerekend worden naar gehalten in het oorspronkelijke monster.~~

Bovendien worden in deze procedure richtlijnen gegeven in verband met het nodige monstervolume, het materiaal van het recipiënt waarin het monster wordt genomen en bewaard en eventuele voorzorgen die moeten genomen worden om watermonsters te bewaren met het oog op het uitvoeren van analyses.

2 TERMEN EN DEFINITIES

Monster: hoeveelheid water dat als geheel aan het laboratorium wordt aangeleverd. Elk monster is apart verpakt.

Opmerking: het is mogelijk dat een aantal recipiënten tot één monster behoren.

Deelmonster: een gedeelte van het monster aangeboden aan het laboratorium waarvan wordt verondersteld dat het representatief is voor het gehele monster.

Monstervoorbehandeling: het geheel van handelingen, zoals mengen enz., die de eigenlijke analyseprocedure voorafgaat.

Analysemonster: de hoeveelheid van een deelmonster dat voor een welbepaalde analyse wordt opgewerkt.

~~*Mengmonster:* een monster dat is samengesteld uit verschillende deelmonsters.~~

3 PRINCIPE

De monsters worden na ontvangst koel bewaard **bij 1 à 5°C** en bij voorkeur zo snel mogelijk voor analyse in behandeling genomen.

Voor de conservering van de monsters bestemd voor **chemische analyses** wordt ISO 5667-3 gevolgd tenzij anders vermeld. Toevoeging van additionele conserveringsmiddelen is toegestaan. Conserveringsmethoden vermeld in de binnen WAC toegestane normmethoden (bv. Europese, Internationale) voor de bepaling van specifieke parameter(s) zijn eveneens toepasbaar.

Voor de conservering van de monsters bestemd voor **bacteriologische analyses** is de maximale bewaartermijn van 24 uur van toepassing vanaf het tijdstip (datum/uur) van de monsterneming. De monsters dienen dan ook tijdig aan het analyselaboratorium geleverd te worden zodat de houdbaarheid gerespecteerd kan worden. Voor gegevens betreffende de te bemonsteren volumes en recipiënten wordt verwezen naar de WAC methoden voor monsterneming (WAC/I/A/001, WAC/I/A/002, WAC/I/A/003).

In Tabel 1: *Water - organische parameters* en Tabel 2: *Water - anorganische parameters* zijn per parameter voor het matrixtype water de minimale hoeveelheden monster nodig voor de uitvoering van een analyse; het meest geschikte recipiënt; de in acht te nemen richtlijnen bij de deelbemonstering; de maximum bewaartermijnen en eventuele voorzorgen te nemen tijdens de bewaring, weergegeven.

Tabel 1: Water - organische parameters

Bepaling van	Minimale hoeveelheid	Materiaal van het recipiënt	Opmerkingen	Bewaringsvoorzorgen en -termijn
Minerale olie ⁽¹⁾	500 ml	donker gekleurd glas met geslepen glazen stop of plastic stop met teflon inlage	afzonderlijke fles	-aanzuren tot pH ≤ 2 met HCl, H ₂ SO ₄ of HNO ₃ -koel bewaren -1 maand
TCE-extraheerbare stoffen	500 ml	donker gekleurd glas met geslepen glazen stop of plastic stop met teflon inlage	afzonderlijke fles	-aanzuren tot pH ≤ 2 met HCl, H ₂ SO ₄ of HNO ₃ -koel bewaren -1 maand
Petroleumether extraheerbare stoffen	500 ml	donker gekleurd glas met geslepen glazen stop of plastic stop met teflon inlage	afzonderlijke fles	-aanzuren tot pH ≤ 2 met HCl, H ₂ SO ₄ of HNO ₃ -koel bewaren -1 maand
Polycyclische aromatische koolwaterstoffen	500 ml	donker gekleurd glas met geslepen glazen stop of plastic stop met teflon inlage	afzonderlijke fles	-koel en donker bewaren -1 week
Vluchtige organische verbindingen ⁽²⁾	100 ml	donker gekleurd glas met geslepen / conische glazen stop (afdichten met PTFE film) of plastic stop met teflon inlage	-monsterfles volledig vullen (geen dampruimte); -deelmonsternamen dient door analist te gebeuren (rechtstreeks in purgeervial van P&T of in meetvial van headspace); -indien monsterfles voor verschillende parameters, dan is de eerste deelmonsterneming voor oplosmiddelen	-50 mg/l Na ₂ S ₂ O ₃ of 50 g/l ascorbinezuur of aanzuren tot pH 1-2 met HNO ₃ of H ₂ SO ₄ -koel en donker bewaren -2 weken
Matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen ⁽³⁾	500 ml	donker gekleurd glas met geslepen glazen stop of plastic stop met teflon inlage	-monsterfles volledig vullen (geen dampruimte) -afzonderlijke fles	-koel en donker bewaren -1 maand*
Polaire pesticiden (fenoxyazijnzuur-	500 ml	donker gekleurd glas met geslepen glazen	afzonderlijke fles	- drinkwater en afvalwater: bij

Bepaling van	Minimale hoeveelheid	Materiaal van het recipiënt	Opmerkingen	Bewaringsvoorzorgen en -termijn
derivaten, uronen, organofosforpestic. en triazines) ⁽⁴⁾		stop of plastic stop met teflon inlage		monstername 10 ml 0.01M Na ₂ S ₂ O ₃ of Na ₂ SO ₃ toevoegen per liter water - pH 6-9 -koel en donker bewaren -OPPs 1 week, -andere 2 weken
Organische screening	500 ml	donker gekleurd glas met geslepen glazen stop of plastic stop met teflon inlage	afzonderlijke fles	-koel en donker bewaren -1 week
PCDD/F	500 ml	donker gekleurd glas met geslepen glazen stop of plastic stop met teflon inlage	afzonderlijke fles	1 maand
Fenolische verbindingen	500 ml	donker gekleurd glas met geslepen glazen stop of plastic stop met teflon inlage	afzonderlijke fles	-aanzuren met HCl, H ₃ PO ₄ of H ₂ SO ₄ tot pH ≤ 4 -koel en donker bewaren -21 dagen <i>Opm: toevoeging 1 g/l CuSO₄.5H₂O alleen in geval van fenolindex</i>
EOX, AOX, POX ⁽⁵⁾	500 ml	donker gekleurd glas met geslepen glazen stop of plastic stop met teflon inlage	afzonderlijke fles	-bij monstername: 10 ml 0.01M Na ₂ S ₂ O ₃ of 1M Na ₂ SO ₃ toevoegen per liter water ; monsterfles volledig vullen -bij ontvangst in labo: aanzuren met 10 ml geconc. HNO ₃ per liter water -koel bewaren -2 weken -1 maand (-18°C)
Gebromeerde brandvertragers	500 ml	donker gekleurd glas met geslepen glazen stop of plastic stop met teflon inlage	afzonderlijke fles	-koel en donker (!) bewaren -1 maand
Perfluorverbindingen	500 ml	polypropyleen (voorkeur), polyethyleen of glas (stop zonder teflon inlage!)		-koel bewaren -1 maand
Ftalaten	500 ml	donker gekleurd glas met geslepen glazen stop of plastic stop met teflon inlage	afzonderlijke fles	-koel en donker bewaren -4 dagen

Bepaling van	Minimale hoeveelheid	Materiaal van het recipiënt	Opmerkingen	Bewaringsvoorzorgen en -termijn
Kationische surfactanten	100 ml	polypropyleen, polyethyleen of glas	afzonderlijke fles	-koel bewaren -4 dagen -14 dagen mits toevoeging van gelijke hoeveelheid acetonitrile ofwel 10% isopropanol en 1 mM LAS
Anionische en niet-ionogene surfactanten	500 ml	polypropyleen, polyethyleen of glas	afzonderlijke fles	-koel en donker bewaren, 1% van 37% formaldehyde-oplossing -2 dagen
Andere organische parameters	500 ml	donker gekleurd glas met geslepen glazen stop of plastic stop met teflon inlage	afzonderlijke fles	- koel en donker bewaren - 1 week

- (1) 'Minerale olie' : voor grondwateranalyses in het kader van bodemonderzoek (Vlarebo) dient aangezuurd te worden met HCl of H₂SO₄
- (2) 'Vluchtige organische verbindingen' : voor grondwateranalyses in het kader van bodemonderzoek (Vlarebo) wordt conservering voorgeschreven d.m.v. aanzuren tot pH 1-2 **en de maximale bewaartermijn van 1 week is van toepassing ; merk op dat MTBE en styreen kunnen afbreken indien aangezuurd wordt met HCl of H₂SO₄, indien deze componenten bepaald moeten worden dient het staal geconserveerd te worden met ascorbinezuur.**
- (3) 'Matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen' : voor grondwateranalyses in het kader van bodemonderzoek (Vlarebo) is een maximale bewaartermijn van 1 week van toepassing
- (4) 'Organofosforpesticiden' : voor grondwateranalyses in het kader van bodemonderzoek (Vlarebo) dient de pH niet aangepast te worden
- (5) 'EOX/AOX/POX' : tijdens de additie van zuur aan het staal (bij aankomst in het labo) kan gasontwikkeling optreden; om drukopbouw te vermijden wordt aangeraden om de recipiënten pas af te sluiten nadat de gasontwikkeling ophoudt

Tabel 2: Water - anorganische parameters

Bepaling van	Minimale volume	Materiaal van het recipiënt	Opmerking	Bewaringsvoorzorgen en –termijn
Ammonium stikstof	250 ml	P of G		- onmiddellijk na staalname, 1 dag - in diepvries (<-18°C), 1 maand - aanzuren tot pH 1-2 met H ₂ SO ₄ , gekoeld (1 - 5°C), 21 dagen
Bezinkbare stoffen	1000 ml	P of G		- onmiddellijk na staalname, 2 dagen
BZV	1000 ml (Volledig gevuld om lucht te elimineren)	P of G		- gekoeld (1 – 5°C) in het donker, 1 dag - in diepvries (<-18°C) ⁽⁵⁾ , 1 maand
Bromaat	20 ml	P of G	Indien ozon aanwezig, voeg 50 mg ethyleendiamine toe aan 1 l monster onmiddellijk na staalname.	- gekoeld (1 – 5°C), 1 maand
Bromide	25 ml *	P of G		- gekoeld (1 – 5°C), 1 maand
Buffercapaciteit	200 ml (Volledig gevuld om lucht te elimineren)	P of G	Bij voorkeur analyse ter plaatse. Reductie- en oxidatieprocessen tijdens bewaring kunnen het monster veranderen.	- gekoeld (1 - 5°C), 1 dag
Chloor-totaal		P of G	Analyse ter plaatse, binnen 5 min na monstername	- 5 min
Chloor-vrije		P of G	Analyse ter plaatse, binnen 5 min na monstername	- 5 min
Chloride	25 ml *	P of G		- gekoeld (1 – 5°C), 1 maand - in diepvries (<-18°C), 1 maand
Chroom(VI)	100 ml	P of G	Reductie- en oxidatieprocessen tijdens bewaring kunnen het monster veranderen	- gekoeld (1 – 5°C), 1 dag
CZV	50 ml	P of G		- aanzuren tot pH 1-2 met H ₂ SO ₄ , 1 maand - in diepvries (<-18°C), 1 maand
Cyanide-totaal	25 ml	P of G		- NaOH toevoegen tot pH > 12, gekoeld (1 – 5°C) in het donker, 7 dagen
Cyanide-vrij	25 ml	P of G		- NaOH toevoegen tot pH > 12, gekoeld (1 – 5°C) in het donker, 7 dagen
Droogrest	1000 ml	P of G		- gekoeld (1 – 5°C), 1 dag

Bepaling van	Minimale volume	Materiaal van het recipiënt	Opmerking	Bewaringsvoorzorgen en –termijn
Fenolindex	50 ml	G		- aanzuren tot pH < 4 met H ₃ PO ₄ of H ₂ SO ₄ , 21 dagen
Fluoride	50 ml	P (niet PTFE)		- gekoeld (1 – 5°C), 1 maand - in diepvries (<-18°C), 1 maand
Geleidbaarheid	50 ml (Volledig gevuld om lucht te elimineren)	P of G	Bij voorkeur analyse ter plaatse.	- gekoeld (1 – 5°C), 1 dag
Kjeldahl stikstof	60 ml	P of G		- aanzuren tot pH 1-2 met H ₂ SO ₄ , gekoeld (1 - 5°C) in het donker, 1 maand - in diepvries (<-18°C), 1 maand
Kleur	20 ml	P of G	Bij grondwater, rijk aan Fe(II), analyse ter plaatse binnen 5 min na monsternamen	- gekoeld (1 – 5°C) in het donker, 5 dagen
Kwik	50 ml	P of G		- aanzuren tot pH 1-2 met HNO ₃ en K ₂ Cr ₂ O ₇ (0.05%), 1 maand - aanzuren tot pH 1-2 met HNO ₃ of HCl ⁽⁶⁾ ; bij aankomst in het labo (binnen 2 dagen na monsternamen) wordt stabilisator (BrCl-oplossing ⁽¹⁾ of K ₂ Cr ₂ O ₇) toegevoegd, 1 maand ⁽⁷⁾
Metalen (en totaal P)	100 ml, 150 ml als > 8 vlarebo metalen	P of G	- B en Si: geen conservering noodzakelijk - As en Sb: aanzuren tot pH 1-2 met HNO ₃ of HCl, 1 maand - Sn: <u>steeds</u> aanzuren tot pH 1-2 met HCl, 1 maand - Ti: aanzuren tot pH 1-2 met HNO₃ of HCl, 1 maand - Na, Mg, K, Ca: bij toepassing IC mag conservering tot pH 3 ± 0.5 met HNO ₃ ⁽⁴⁾ - Totaal P: aanzuren tot pH 1-2 met HNO₃ of H₂SO₄, 1 maand	- aanzuren tot pH 1-2 met HNO ₃ , 1 maand
Nitraat	25 ml *	P of G		- gekoeld (1 – 5°C), 1 dag - in diepvries (<-18°C), 1 maand - aanzuren tot pH 1-2 met HCl, 7 dagen
Nitriet stikstof Totaal geoxideerde stikstof	25 ml *	P of G		- gekoeld (1 – 5°C), 1 dag - in diepvries (<-18°C), 1 maand

Bepaling van	Minimale volume	Materiaal van het recipiënt	Opmerking	Bewaringsvoorzorgen en –termijn
NPOC	20 ml	P of G		- aanzuren tot pH 1-2 met H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ en HCl, 7 dagen - in diepvries (<-18°C), 1 maand
Ortho-fosfaat (opgelost)	25 ml	P of G	Filtratie ter plaatse Voor analyse, oxiderende stoffen mogen worden verwijderd door toevoeging van ijzer(II)sulfaat of natriumarseniet	- gekoeld (1 – 5°C), 1 maand - in diepvries (<-18°C), 1 maand -
Ortho-fosfaat (totaal)	25 ml	P of G		- gekoeld (1 – 5°C), 1 dag - aanzuren tot pH 1-2 met H ₂ SO ₄ , 1 maand - in diepvries (<-18°C), 1 maand
Opgeloste zuurstof	300 ml (Volledig gevuld om lucht te elimineren)	P of G		- Zuurstof ter plaatse fixeren (cfr ISO 5813), monsters in het donker bewaren, 4 dagen - De electrochemische methode moet ter plaatse worden uitgevoerd.
Oxideerbaarheid	150 ml	P of G	Analyse zo snel mogelijk na staalname	- aanzuren tot pH 1-2 met H ₂ SO ₄ , 2 dagen - gekoeld (1 – 5°C) in het donker, 2 dagen - in diepvries (<-18°C), 1 maand
pH	50 ml (Volledig gevuld om lucht te elimineren)	P of G	Bij voorkeur analyse ter plaatse.	- gekoeld (1 – 5°C), 1 dag
Silicaat (totaal)	50 ml	P		- gekoeld (1 – 5°C), 1 maand
Sulfaat	25 ml *	P of G		- gekoeld (1 – 5°C), 1 maand - in diepvries (<-18°C), 1 maand
Sulfide	150 ml (Volledig gevuld om lucht te elimineren)	P	Bij bepaling van opgelost sulfide, filtratie (0.45 µm) te velde en nadien conserveren.	- toevoegen van 2 ml zinkacetaat (10 g/l) (indien nodig NaOH tot pH >9 ⁽²⁾), gekoeld (1 – 5°C), 7 dagen
Sulfiet	(Volledig gevuld om lucht te elimineren)	P or G	Ter plaatse fixeren met 1 ml van een 2.5% (massa) EDTA oplossing per 100 ml monster	- gekoeld (1 – 5°C), 2 dagen
TOC	20 ml	P of G	monsterfles volledig vullen (geen damp ruimte)	- Bij aanwezigheid van vluchtige componenten, analyse binnen 8 uur - gekoeld (1 – 5°C), 7 dagen - in diepvries (<-18°C), 1 maand
Totaal anorganisch gebonden fluoride	500 ml	P (niet PTFE)		- gekoeld (1 – 5°C), 1 maand - in diepvries (<-18°C), 1 maand
Totale hardheid (met titrimetrie)	100 ml	P of G		- gekoeld (1 – 5°C), 1 maand

Bepaling van	Minimale volume	Materiaal van het recipiënt	Opmerking	Bewaringsvoorzorgen en –termijn
Totale hardheid (met berekeningsmethode)	100 ml	P of G	Mg, Ca: bij toepassing IC mag conservering tot pH 3 ± 0.5 met $\text{HNO}_3^{(4)}$	- aanzuren tot pH 1-2 met HNO_3 , 1 maand
Totale stikstof	100 ml	P of G		- aanzuren tot pH 1-2 met H_2SO_4 , 1 maand - in diepvries ($<-18^\circ\text{C}$), 1 maand
Ureum				- conform NEN 6494 - gekoeld ($1 - 5^\circ\text{C}$), 4 dagen ⁽³⁾
Vrij CO_2	(Volledig gevuld om lucht te elimineren)	P of G	Analyse bij voorkeur ter plaatse	- gekoeld ($1 - 5^\circ\text{C}$), 1 dag
Zwevende stoffen	1000 ml	P of G		- gekoeld ($1 - 5^\circ\text{C}$), 2 dagen

* alle anionen kunnen tegelijkertijd met hetzelfde volume monster bepaald worden.

- 1) BrCl oplossing cfr ISO 12846:2012: Los 1.39 g KBrO_3 op in 250 ml water. Los 5.95 g KBr op in 250 ml water. Meng gelijke delen van KBrO_3 oplossing met KBr oplossing. Varianten op de aanmaak van deze oplossing zijn mogelijk.
- 2) Indien voorafgaand aan de bemonstering het recipiënt wordt voorzien van zinkacetaat, dient NaOH pas worden toegevoegd na de bemonstering (vermijden van neerslagvorming).
- 3) Referentie: Kohler P, *Ringversuch für die enzymatische Bestimmung von Harnstoff in badewasser*, Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg., 76, 1985, 470-477.
- 4) Referentie: ISO 14911:1998 Water quality - Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography - Method for water and waste water
- 5) Rekening houdend met de bijkomende opmerkingen beschreven in § 10 van ISO 5815-1.
- 6) Voor de bepaling van Hg wordt aan het originele aangezuurde monster stabilisator toegevoegd. Na homogenisatie kunnen deelmonsters genomen worden voor de bepaling van Hg of eventueel ook metalen indien de aanwezige stabilisator niet interfereert bij de metingen. Belangrijk is dat deelmonsters enkel mogen genomen worden na toevoegen van de stabilisator.
- 7) Referentie: ISO 12846 en VITO rapport 2011/MANT/R/021 (C. Vanhoof, K. Duysens en K. Tirez, *Monsterconservering en –bewaring van anorganische parameters*).

4 VOORBEHANDELING

4.1 HOMOGENISATIE

Opdat het deelmonster representatief zou zijn voor het gehele laboratoriummonster dient voorafgaand een homogenisatie van het monster te worden uitgevoerd.

Watermonsters worden veelal manueel geschud.

4.2 DEELBEMONSTERING

Vooraleer tot deelbemonstering wordt overgegaan, dient het monster zorgvuldig te worden gemengd (zie homogenisatie).

De deelbemonstering van waterstalen beperkt zich in hoofdzaak tot het uitgieten van een hoeveelheid monster in een deelmonsterrecipiënt of pipetteren van een welbepaalde hoeveelheid uit het oorspronkelijk reciënt.

Bij de deelbemonstering rechtstreeks uit het oorspronkelijk reciënt van het analysemonster dienen de nodige voorzorgen genomen te worden om mogelijk contaminatiegevaar te vermijden.

5 REFERENTIES

- ISO 5667-3: 2003 Water Quality – Sampling – Part 3: Guidance on the Preservation and Handling of Samples
- ISO/FDIS 5667-3:2012 Water Quality – Sampling – Part 3: Preservation and handling of water samples
- ISO 5667-15: 2009 Water quality - Sampling - Part 15: Guidance on preservation and handling of sludge and sediment samples
- ~~NBN T91-052: 1980 Waterbemonstering, Algemene richtlijnen voor de bewaring en de behandeling van de monsters~~
- NVN 5730: 1991 Bodem. Monstervoorbehandeling voor de bepaling van organische parameters in grond
- NVN 5870: 1995 Afvalstoffen. Analyse van afvalstoffen. Monstervoorbehandeling voor de bepaling van het gehalte aan organische en anorganische parameters
- Vito rapport 2011/MANT/R/021, *Monsterconservering en –bewaring van anorganische parameters*, C. Vanhoof, K. Duyssens en K. Tirez.
- ISO 12846:2012 Water quality – Determination of mercury – Method using atomic absorption spectrometry (AAS) with and without enrichment.
- EN 25813:1992 (ISO 5813:1983) Water quality - Determination of dissolved oxygen - Iodometric method