

Bepaling van totaal-kwik in oppervlaktewater, riool- en afvalwater en in slib

1. Inleiding

In de jaren 1974 - 1977 werden in het beheersgebied van het waterschap De Dommel omvangrijke werken uitgevoerd ter verbetering van de kwaliteit van het oppervlaktewater. De positieve effecten hiervan waren goed merkbaar, bijv. aan het herstel van het biologisch evenwicht in het aquatisch milieu. De verbetering bleek ook uit de resultaten van regelmatig onderzoek naar diverse vervuilings-parameters als het BZV en de gehalten aan ammonium-stikstof en zware metalen (koper, zink, lood, nikkel,



KAREL G. VAN ETTEKOVÉN
Gemeenschappelijke Technologische Dienst Oost-Brabant
Boxtel

chromium, cadmium) die alle een flinke daling vertoonden.

Dit gunstige beeld werd enigszins verstoord door het gemeten kwikgehalte, dat met een gemiddelde van ca. 1,5 ppb (mg/m³) aanzienlijk hoger lag dan de voorlopige streefwaarde volgens het IMP 1975 - 1979 (max. 0,2 ppb). De gevonden kwikwaarden bleven op hetzelfde niveau als vóór de saneringsmaatregelen en staken nogal af tegen de door andere instanties opgegeven waarden betreffende oppervlaktewater — zie bijv. de kwartaal-overzichten van het RIZA. Het werd nuttig geacht, het kwik en met name de bepalingmethode wat nauwkeuriger onder de loep te nemen. Een oriënterend onderzoek werd ingesteld naar het kwikgehalte in steekmonsters Dommelwater. Hierbij werd in het bijzonder aandacht besteed aan de aspecten van monstername en conservering, terwijl de chemische bepaling met bijzondere voorzorgen werd omringd.

De waarden bleken slechts zelden meer dan 0,2 ppb Hg te bedragen en gemiddeld ca. 0,15 ppb. Konklusie: de hele procedure van monstername, conservering en analyse was wel aan verbetering toe, reden waarom de ontwikkeling van betere methodes ter hand werd genomen.

Het is om praktische redenen niet mogelijk op deze plaats een volledig verslag uit te brengen met bijzonderheden over de toegepaste apparatuur en een gedetailleerd analyse-voorschrift.

Dit rapport beperkt zich tot een korte beschrijving van de opstelling, een beknopte werkmethode en een samenvatting van de resultaten.

2. Doel van de ontwikkeling

De bepaling werd tot nu toe verricht volgens een makromethodiek. Tijdens het vooronderzoek werd een aantal potentiële foutenbronnen gelocaliseerd, in de manier van monsterkonservering en ook in de gangbare analysemethode.

Om met de laatste te beginnen: er kan tijdens de bepaling zowel *contaminatie* (verontreiniging) als *kwikverlies* optreden, zodat het cijfer nu eens te hoog, dan weer te laag uitvalt. Deze verschijnselen zijn bij het werken volgens de toegepaste makromethode onvermijdelijk, zelfs bij het betrachten van zeer grote zorgvuldigheid en het nemen van uitgebreide voorzorgsmaatregelen kwamen onverklaarbare afwijkingen voor.

Men maakt gewoonlijk onderscheid tussen systematische en toevallige fouten, die echter in het geval van kwik lastig te herkennen, laat staan te verhelpen zijn. Een aantal foutenbronnen kan worden herleid tot één principiële fout: *de toepassing van een makro-chemische werkmethode voor de bepaling van een mikro-koncentratie*.

In verband met de grote gevoeligheid van de afsluitende UV-absorptiemeting bleek het noodzakelijk, de nauwgezetheid van de voorbereidingen daarop af te stemmen. Deze gedachtengang heeft geleid tot een gewijzigde aanpak van de analyse, nl. door deze uit te gaan voeren in een — voor wat de vloeistof betreft — *gesloten systeem*. De belangrijkste componenten hiervan zijn (zie afb. 1):

1. een *slangenpomp*, die in een konstante dosering de reagentia en afwisselend blanco- of monsteroplossing aanvoert, zodat het gebruik van maatglazen, pipetten enz. overbodig is;
2. een *manifold* (stel glazen spiralen en fittings) waarin de vloeistoffen worden

gemengd en getransporteerd terwijl de reacties zich afspelen;

3. een *stripkolom*, waarin de kwik-houder vloeistof in contact wordt gebracht met een draaggas, dat daarbij een gedeelte van het kwik in dampvorm meeneemt naar

4. het *detektie-apparaat*, dat de kwik-koncentratie in het gas meet door absorptie van UV-straling.

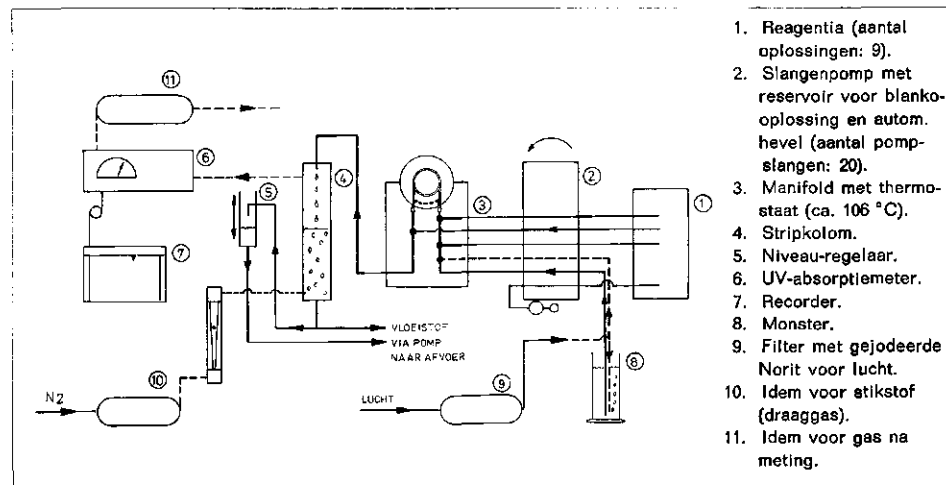
Volledige automatisering (met gebruikmaking van een automatische monsterwisselaar) werd op voorhand verworpen vanwege het gevaar voor contaminatie en/of verlies, dat toepassing van een wisselaar met cups enz., met zich zou kunnen brengen. Er is daarom gewerkt aan een semi-automaat, die het monster rechtstreeks uit een manueel te verwisselen fles opzuigt en in het systeem analyseert. De realisering van dit plan werd vooral vertraagd door problemen met de konstruktie van een kontinu werkende effectieve stripkolom.

3. Monstertoevoer

De keuze van een gesloten vloeistofsysteem heeft als konsekwentie, dat de meting van kwik-koncentratie in de gas-fase (open systeem) niet eerder plaats kan vinden dan wanneer een toestand van 'dynamisch evenwicht' in de stripkolom is bereikt. Onder deze omstandigheden wordt evenveel vloeistof toe- als afgevoerd, zodat de volledige vervanging van monster - door blanco - oplossing en omgekeerd enige tijd in beslag neemt.

Teneinde bij de bepaling van zeer lage gehalten — bijv. oppervlaktewater met < 0,1 ppb — toch voldoende kwik in kort tijd aan het detektie-apparaat aan te bieden moet een vrij groot volume water in beweging worden genomen. De pomp is dan ook voorzien van drie slangen voor de aanvoer

Afb. 1 - Schema analyse opstelling voor kwik.



an het monster; bij hogere kwikgehalten kunnen 2 van de 3 slangen op 'blanko' worden gezet, waarmee een verdunnings-rap is gekonstrueerd.

Apparatuur

Het manifold bevat o.a. een spiraal in de hermostaat, die tijdens de kwikbepaling in water op ca. 106 °C wordt gehouden. Bij de analyse van vóór-gemineralseerde liboplossingen wordt deze spiraal uit het circuit genomen door middel van een ortsluit-brugje.

De stripkolom is voorzien van een niveau-egeelaar, zodat het volume van de in de kolom verblijvende vloeistof en daarmee de contact-tijd optimaal kan worden geregeld.

Afde door toepassing van een multi-range detector staat een aantal meetbereiken ter beschikking, die op eenvoudige wijze instelbaar zijn door het aanbrengen van bepaalde ariaties in de meetomstandigheden, de amenstelling van de vloeistofstroom en/of et debiet aan draaggas. Door inschakeling an een specifiek Hg-filter (gespiraliseerd ouddraad) kan eventuele background-bsorptie worden gemeten en een correctie arvoor worden aangebracht; dit filter dient evens om de exakte waarde van de blanko e controleren.

Als draaggas werd stikstof gekozen, die het educerend karakter van de vloeistof in de stripkolom niet aantast en oxydatie van de tomair kwikdamp uitsluit. Zowel de icht als de stikstof worden vóór de leiding in het manifold bevrijd van poren kwik door een filter met geïodeerde orit, het gas wordt na meting op dezelfde ijze kwikvrij gemaakt alvorens het in de rije atmosfeer uitstroomt.

Uitvoering

De bepaling berust op het bekende principe an mineralisatie van Hg bij hoge tempera-ur in oxyderend zuur milieu, reductie an kwik (II)-ionen tot atomair kwik, itdrijving met een gasstroom en meting an de absorptie door kwikdamp van UV-raling (253,7 nm). Voor de Hg-bepaling i slib wordt het monster vooraf, dus uten het apparaat gemineralseerd door en kookproces (onder terugvloeiakoeler) et zuur en oxydatie-middelen.

Bij de analyse van aldus voorbehandelde onsteroplossingen vervallen de toevoeging an oxydantia en het kookproces.

De toegepaste reagentia zijn: zwavelzuur, aliumdichromaat en kaliumperoxodisulfaat i de oxydatie-trap (dus géén kalium-ermanganaat) en bij de reductie hy-roxylaminezoutzuur en tin(II)-chloride. Verder wordt gebruikt: zoutzuur, salpeter-

zuur, natriumchloride en natrium-bicarbo-naat. Alleen van zwavelzuur en van salpe-terzuur wordt de speciale Hg-arme kwaliteit toegepast, alle andere chemicaliën zijn van de gangbare p.a. kwaliteit. De reagentia worden bereid met leidingwater als oplos-of verdunningsmiddel, daar demi- of gedestilleerd water door hanteren in spuit-flessen e.d. dikwijls contaminatie veroor-zaakt.

6. Monsternamen en conservering

De algemene regel, dat de betrouwbaarheid van een analyse staat of valt met de methode van monsterbehandeling, geldt wel in versterkte mate voor de bepaling van sporen kwik. Omdat direkt bij de monsternamen moet worden gekonserveerd, verkrijgt men een apart monster voor kwik, dat in een speciaal 250 cm³-flesje met siliconrubber-stop wordt gevoegd bij 5 cm³ conserveringsmiddel. Dit zgn. 'Consmid', een salpeterzure oplossing van kalium-dichromaat, dient tevens om het beno-digde glaswerk kwikvrij te maken en te houden. Ook de ijk-oplossingen worden met Consmid bewaard, de meest verdnude (2,5 µg/l) is op deze wijze maandenlang houdbaar.

7. Analyse

Op grond van de verwachte kwik-koncen-tratie in de te onderzoeken monsters wordt een meetbereik gekozen uit de ter beschik-king staande mogelijkheden: 0,03 - 2,50 ppb voor oppervlaktewater, 0,5 - 10 ppb voor sterk verontreinigd afvalwater en 5 - 100 ppb voor bijzondere gevallen. De ijking wordt uitgevoerd met de in aanmerking komende Consmid-bevattende verdunningen van een kwik(II)-nitraatoplossing. Bij het verwerken van grotere series kan de ijking tussentijds worden gecontroleerd, terwijl een ijkkontrolen na de laatste bepaling tot de vaste routine behoort.

In vele gevallen, vooral wanneer in de monsters storende stoffen aanwezig kunnen zijn die een negatief effect op het resultaat uitoefenen, wordt standaard-additie toege-past. Meting van de background (absorptie van UV-straling door andere dampen dan kwik) is zeer eenvoudig uit te voeren door middel van het gouddraad-filter vóór de cuvet.

8. Resultaten

Een volledige bepaling van totaal-kwik in oppervlakte-, riool- of afvalwater, met inbegrip van de backgroundmeting en bij-behorende blanko duurt niet langer dan ca. 10 minuten. De onderste detectiegrens voor Hg in water bedraagt ca. 0,03 µg/l,

in slib ca. 0,2 ppm (mg per kg droge stof). Bij recovery-proeven met enige organische kwik-verbindingen, o.a. methyl-kwik-chloride, CH₃HgCl werd de toegevoegde hoeveelheid zo goed als quantitatief terug-gevonden.

De beschreven opstelling is als zodanig sedert mei 1978 in bedrijf en functioneert bevredigend, het belangrijkste punt van onderhoud is het tijdig vernieuwen van de pomp-slangen en verversen van sommige reagentia.

● ● ●

Tweede symposium 'Interaction of sediment and fresh water' in Toronto

In juni 1981 wordt in Toronto het sympo-sium 'Interaction of sediment and fresh water' gehouden. Inlichtingen over deel-namen en bijdragen worden ingewacht bij de organisator, mr. R. L. Thomas, the Canada Centre for Inland Waters, P.O. Box 5050, Burlington, Ontario, Canada L7R 4A6.

Seminar 'Water supply and drainage services in developing countries'

Het National Building Research Institute organiseert van 30 sept. t/m 2 okt. a.s. in Pretoria het seminar 'Water supply and drainage services in developing countries'. Inlichtingen: Marieta Swart, NBRI, P.O. Box 395, Pretoria 0001, South Africa.

● ● ●

(End of page 323)

plumber who installs and is responsible for the construction.

However, in practice the consumer installs more and more in spite of the prohibition in the terms of delivery and this practice has been tacitly accepted by the water company.

In case of customers installation, the inspection examines on the basis of safety and healthy and only in the second place on fulfilling the prescriptions.

The plumber on the contrary has been examined by the inspection on safety, prescriptions and possessing useful equipment.

From plumbers point of view a small number of activities which do not endanger safety and health has to be liberated. For all other activities the plumber has to be responsible with the possibility only to supervise the work done by a customer.