

Sedimentonderzoek Sloegebied nabij lozingspijpen.

L.A.v.d. Kooij

A.I.A.

11-7-1985

Ielystad,
maerlant 4-6

corr. adres : postbus 17, 8200 AA Ielystad
tel.: (03200) 4 08 74, telex 40600
facsimile 49218

verzoeken bij uw antwoord kenmerken
datum dezes te vermelden en slechts
één zaak in een brief te behandelen.

bereikbaar met de buslijnen :
154 van Amsterdam (Amstelstation)
157 van Amsterdam (Rai station) of :
107 van Harderwijk (station)

SEDIMENTONDERZOEK SLOEGEBIED NABIJ LOZINGSPIJPEN

1. INLEIDING

Op 26 t/m 28 november 1984 zijn door Rijkswaterstaat een 45-tal sedimentmonsters met een Van Veen grijper genomen nabij het afvalwaterriool van Hoechst op de Westerschelde (nrs. 1 t/m 15), het hemelwaterriool van Hoechst op de Cittershaven (nrs. 16 t/m 30) en het riool A₂ van Péchiney op de Quarleshaven (nrs. 31 t/m 45). Het onderzoek kwam voort naar aanleiding van mededelingen, op het Scheldewatersymposium te Hulst in oktober 1984, dat de Cd en Al gehalten in het sediment nabij deze riolen extreem hoog zou zijn.

2. OPZET ONDERZOEK

Per riool zijn 3 raaien bemonsterd, axiaal gelegen ten opzichte van de uitmonding. Per raai zijn op de afstanden 5, 20, 40, 80 en 160 m van de uitmonding mengmonsters genomen, waarbij ieder mengmonster is samengesteld uit 5 afzonderlijke steekmonsters. Schematisch is dit weergegeven in bijlage 1.

Alle monsters zijn door het Bedrijfslaboratorium voor Grond- en Gewasonderzoek te Oosterbeek onderzocht op granulaire samenstelling. Voor de interpretatie van de chemische samenstelling van het sediment zijn namelijk enkele karakteristieke gegevens vereist. Aangevuld met een zintuiglijke waarneming geeft bijlage 2 de sedimentkarakterisering van alle monsters weer.

Gezien de beperkte laboratoriumcapaciteit bij het RIZA (het onderzoek is op ad-hoc basis uitgevoerd en niet opgenomen in de jaarplanning) zijn een beperkt aantal monsters geanalyseerd op Cd, Al, As, PAK's (6 van Borneff), elementair P en org.Sn. Een overzicht van de analysesresultaten alsmede een beschrijving van de toegepaste analysemethoden wordt in bijlage 3 gegeven.

3. RESULTATEN VAN HET ONDERZOEK

Het sediment bij het afvalwaterriool Hoechst-Westerschelde is van de drie onderzochte deelgebieden het meest zandig en het minst slibrijk. Een veel gebruikte methode om gehalten aan stoffen in sedimenten te interpreteren is het grafisch uitzetten van het gehalte tegen het $\% < 16 \mu\text{m}$ en vervolgens met regressie analyse het gehalte bij $50\% < 16 \mu\text{m}$ te bepalen. Het Waterloopkundig Laboratorium heeft bepaald (lit. 1) dat buiten de invloedssfeer van lozingen de gehalten Cd en As variëren tussen resp. 1,3-1,8 mg Cd/kg d.st. (1,55 mg Cd/kg d.st. bij $50\% < 16 \mu\text{m}$) en 16-25 mg As/kg d.st. (20,7 mg As/kg d.st. bij $50\% < 16 \mu\text{m}$). Met behulp van lit. 2 kan afgeleid worden dat het Al gehalte buiten de lozingssfeer varieert tussen 10-20 g Al/kg d.st. (18 g/kg d.st. bij $50\% < 16\mu\text{m}$). In alle gevallen geldt $r > 0,9$.

Voor wat betreft de achtergrond niveaus van PAK's, P-elementair en org.Sn zijn geen gegevens bekend.

In bijlage 4 zijn de resultaten van het onderzoek rond de lozingspijpen grafisch weergegeven. De resultaten van dit onderzoek zijn als volgt:

Rond het afvalwaterriool Hoechst-Westerschelde hebben de monsters 1, 6, 7, 8 en 11 een typische Hoechstgeur. Dit gebied ligt voornamelijk stroomopwaarts van het lozingspunt, wat verklaard kan worden uit de vloedstroom die vlak langs het gebied trekt. De ebstroom ligt meer zuidelijk. De monsters 1, 3, 7 en 12 hebben een zeer hoog Cd gehalte wat duidelijk afwijkt van het achtergrondniveau. Monster 3 heeft een enigszins verhoogd As gehalte. Hoewel Cd en As in een vaste verhouding in het afvalwater (afkomstig van de precoat filtratie unit) voorkomen, is dit niet het geval in het sediment (verschillend chemisch gedrag in oppervlaktewater).

De PAK's komen in doorgaans net aantoonbare hoeveelheden voor. P-elementair is duidelijk aantoonbaar in de monsters 1 en 9. Org.Sn (eventuele invloed M&T) ligt in de onderzochte monsters beneden de detectiegrens. Resumerend betekent dit dat het sediment met een straal van ca. 40 m rond de afvalwaterleiding van Hoechst op de Westerschelde als verontreinigd moet worden beschouwd.

Monster 28 heeft rond het hemelwaterriool Hoechst-V Cittershaven een zeer hoog PAK gehalte. Monster 16 bevat een duidelijk aantoonbare hoe-

veelheid P-elementair. Dit betekent dat het sediment ten oosten van het lozingspunt (dieper de haven in) tot op een afstand van ca. 40 m als verontreinigd moet worden beschouwd.

De monsters 31, 32, 33, 36, 37, 41 en 42 uit de Quarleshaven rond het riool A₂ van Péchiney hebben een duidelijk verhoogd Al-gehalte. Normaal komt in dit gebied een Al-gehalte van 1-2% (10-20 g/kg) voor. Vooral de monsters 31 en 42 hebben een sterk verhoogd Al-gehalte. De monsters 44 en 39 hebben een verhoogd PAK gehalte. Deze monsters liggen op grotere afstand van het lozingspunt dan de monsters met de verhoogde Al-gehalten. Dit zou verklaard kunnen worden uit het verschillende sedimentatiegedrag van Al³⁺ (in vrijwel elementaire vorm) en de meer aan de zwevende stof hechtende PAK's.

Resumerend betekent dit dat het sediment rond riool A₂ in een straal van ca. 80 m als door de lozing verontreinigd moet worden beschouwd.

4.

CONCLUSIES

- Rond het lozingspunt van het afvalwaterriool Hoechst-Westerschelde zijn binnen een straal van 40 m in het sediment sterk verhoogde Cd gehalte (max. 187 mg/kg) aangetroffen. Het As gehalte is enigszins verhoogd (max. 31,2 mg/kg) terwijl P-elementair duidelijk aantoonbaar is (max. 2,4 mg/kg).
- Tot ca. 40 m ten oosten van het lozingspunt van het hemelwaterriool Hoechst-V. Cittershaven is in het sediment een sterk verhoogd PAK gehalte (max 547 mg/kg) aangetroffen. Tevens is P-elementair aangetoond (max. 0,5 mg/kg).
- Rond het lozingspunt van het riool A₂ van Péchiney op de Quarleshaven zijn binnen een straal van 80 m in het sediment verhoogde Al (max. 162 g/kg) en PAK (Max 18,5 mg/kg) gehalten aangetroffen.

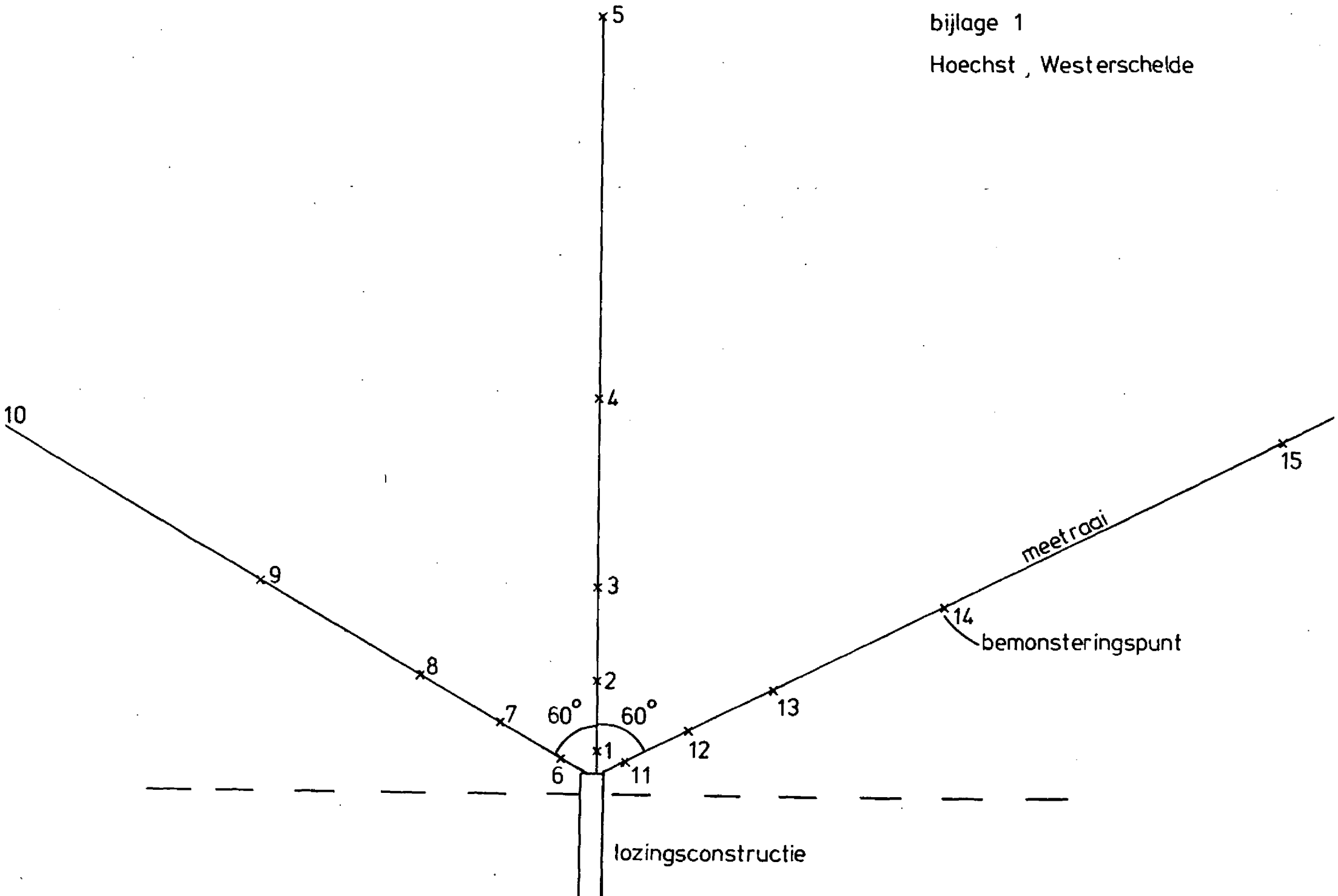
- Het sediment rond het afvalwaterriool Hoechst-Westerschelde is van de onderzochte sedimenten het meest zandig, Terwijl de getijdestromen er veruit het grootst zijn. Ondanks deze factoren, die een opslating van het sediment bemoeilijken, zijn duidelijk verhoogde gehalten Cd, As en P-elementair aangetroffen.

Geraadpleegde bronnen

- 1 - Waterloopkundig Laboratorium. Verslaglegging onderzoek Westerschelde, 1^e concept. Haren, 23-4-1985 (M 2073).
- 2 - Rijkswaterstaat-RIZA. Sedimentonderzoek in enkele havens van de Westerschelde. Lelystad, maart 1983.

bijlage 1

Hoechst, Westerschelde



bijlage 1

Hoechst, hemelwater, van
Cittershaven

*20

*19

*18

*17

*16

*26

21

22

*23

*24

*25

60°

60°

*27

28

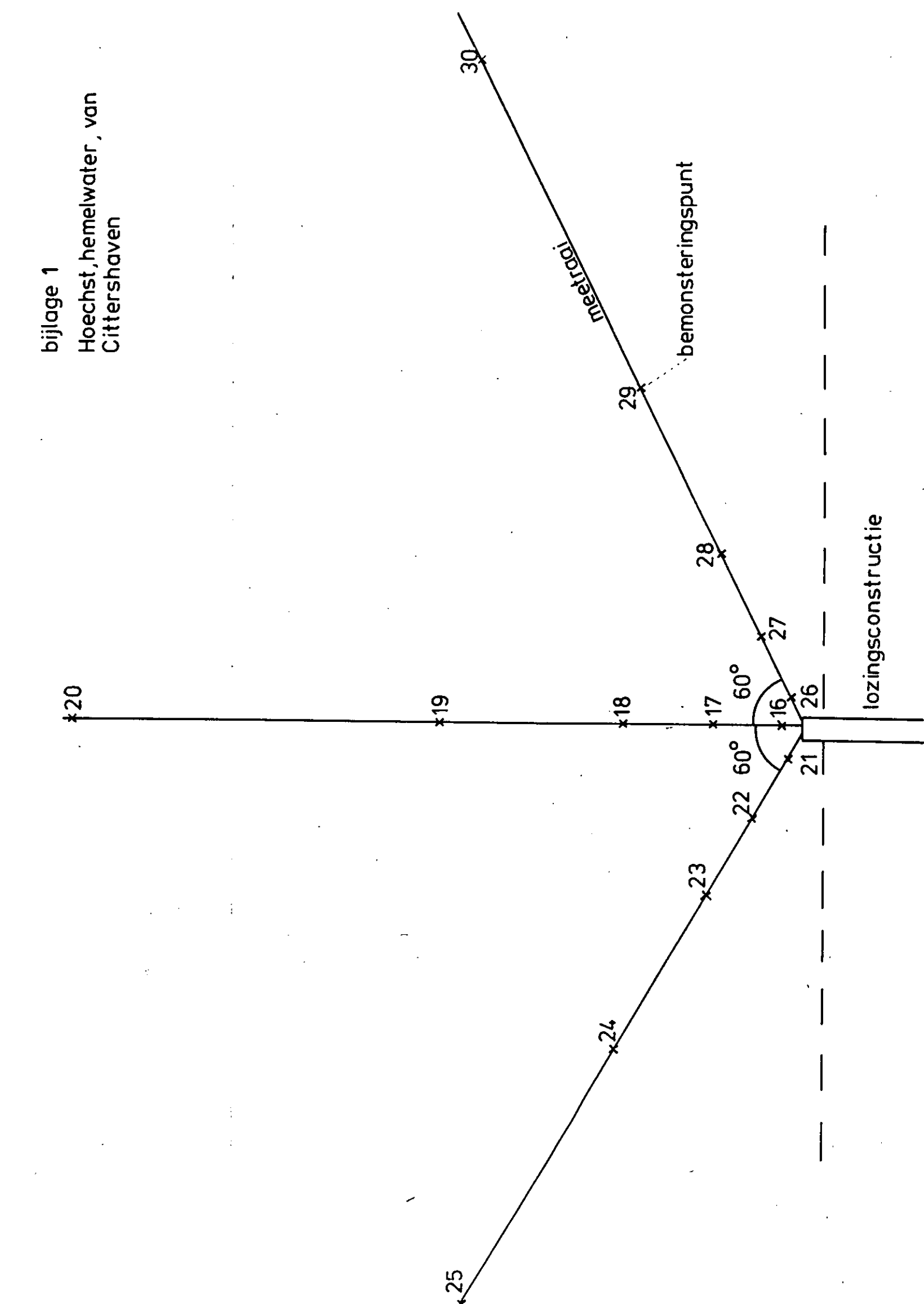
29

30

meetraai

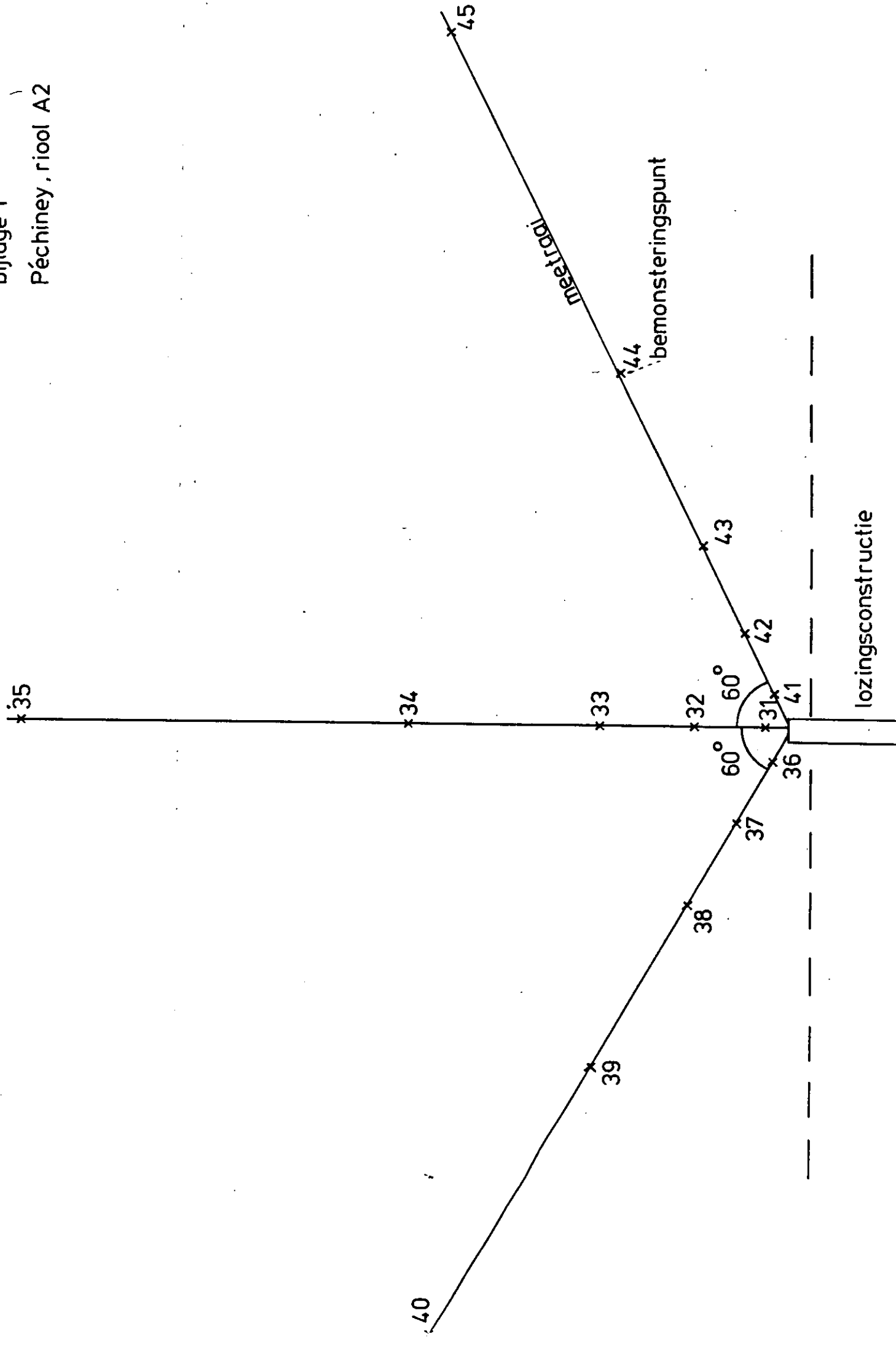
bemonsteringspunt

lozingsconstructie



bijlage 1

Péchiney, riool A2



Bijlage 2

Sedimentkarakterisering rond het afvalwaterriool Hoechst-Westerschelde

monster	C-elementair (%)	Org. stof (%)	% < 16 µm	Omschrijving monsters
1	0,18	1,2	2,9	klei, schelpen, sterke Hoechstgeur
2	0,60	1,3	4,5	zand, klei, schelpen
3	0,65	1,2	4,6	zand, klei
4	0,71	2,5	8,6	zand
5	0,38	1,6	5,9	zand, schelpen
6	0,95	1,9	4,7	zand, schelpen boven- laag zwart slib, sterke Hoechstgeur
7	0,64	1,5	4,7	zand, schelpen, boven- laag zwarte slib sterke Hoechstgeur
8	0,15	0,7	3,6	zand, enige Hoechst- geur
9	0,54	3,0	13,4	zand, klei
10	0,99	4,1	29,5	zand, klei
11	0,79	1,5	6,3	zand, schelpen, enige Hoechstgeur
12	0,38	1,0	4,9	zand, schelpen
13	0,90	4,1	25,5	zand, klei
14	1,41	6,5	43,6	zand, klei
15	1,23	5,8	37,7	zand, klei

Bijlage 2

Sedimentkarakterisering rond het hemelwaterriool Hoechst-v Cittershaven

monster	C-elementair (%)	Org. stof (%)	% < 16 µm	Omschrijving monsters
16	1,71	4,3	13,3	zwart slib
17	2,99	13,0	47,5	zwart slib
18	2,66	12,1	48,4	zwart slib, grijze bovenlaag
19	2,83	10,8	68,2	zwart slib, grijze bovenlaag
20	2,56	14,5	71,9	zwart slib, grijze bovenlaag
21	4,19	13,8	60,6	zwart slib
22	3,03	12,9	74,9	"
23	2,76	14,0	76,0	"
24	2,81	13,8	76,6	"
25	2,79	13,5	76,1	"
26	3,81	13,0	67,5	"
27	3,03	13,3	75,4	"
28	2,94	13,9	56,2	"
29	2,95	12,5	67,7	"
30	2,71	12,9	70,3	"

Bijlage 2

Sedimentkarakterisering rond het riool A₂ Péchiney-Ouarleshaven

monster	C-elementair (%)	Org. stof (%)	% < 16 µm	Omschrijving monsters
31	16,69	22,4	12,0	zwart slib, Péchiney-stof
32	17,94	24,5	52,7	zwart slib, Péchiney-stof
33	9,71	20,1	60,9	zwart slib, Péchiney-stof
34	3,44	15,0	77,2	zwart slib, bovenlaag grijs
35	3,16	14,7	72,7	zwart slib, bovenlaag grijs
36	9,10	13,1	30,8	zwart slib, Péchiney-stof
37	4,91	14,4	69,4	zwart slib, Péchiney-stof
38	3,71	14,0	70,5	zwart slib, bovenlaag grijs
39	3,17	13,9	76,8	zwart slib, bovenlaag grijs
40	3,02	14,7	72,5	zwart slib, bovenlaag grijs
41	11,18	16,5	43,4	zwart slib, Péchiney-stof
42	8,27	16,8	60,6	zwart slib, Péchiney-stof
43	5,57	15,2	57,4	zwart slib, bovenlaag grijs
44	4,04	14,7	75,7	zwart slib, bovenlaag grijs
45	2,97	14,1	73,8	zwart slib, bovenlaag grijs

Bijlage 3 Analyseresultaten sedimentonderzoek Sloegebied

punt	% < 16 µm	% C-elem.	Cd (mg/kg)	Al (g/kg)	As (mg/kg)	Σ 6 PAK (mg/kg)	P-elem (mg/kg)	Org-Sn (mg/kg)
1	2,9	0,18	31		16,7	1,2	0,8	<1
3	4,6	0,65	52		31,2			
4	8,6	0,71	0,3		8,6	0,6		<1
5	5,9	0,38	0,1		25,6			<1
7	4,7	0,64	187		20,5			
9	13,4	0,54	2,4			0,9	2,4	<1
10	29,5	0,99						<1
12	4,9	0,38	45		27,0			
14	43,6	1,41	0,3			0,6	<0,1	
16	21,1	1,71				2,7	0,5	
23	76,0	2,76				2,7	<0,1	
28	56,2	2,94				547	<0,1	
31	12,0	26,69	1,5	162		2,8		
33	60,9	9,71	2,0	37				
34	77,2	3,44	1,6	23				
37	72,7	3,16	1,4	45				
39	76,8	3,17	1,4	24		5,3		
42	60,6	8,27	1,8	68				
44	75,7	4,04	1,4	30		18,5		

Bijlage 3

Monstervoorbehandeling van slib, slibhoudend water en luchtstof voor de bepaling van elementen met atomaire-absorptiespectrometrie. Ontsluiting met salpeterzuur volgens NEN 6465 (januari 1981).

Bepaling van het gehalte aan cadmiüm met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (vlamtechniek) volgens NEN 6452 (september 1980).

Bepaling van het gehalte aan aluminium met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (vlamtechniek) volgens NEN 6437 (oktober 1982).

Analyse: elementair fosfor in slib

Werkwijze (zie opm. 1)

Neem 25 gr. monster in behandeling. Extraheer dit met 25 ml tetrachloormethaan. Centrifugeer het extract en injecteer 2 μ l uit de tetrafase.

Chemicaliën

Tetrachloormethaan; Baker Analyzed Reagent, art. nr. 7015

Natriumsulfaat watervrij; Baker Analyzed Reagent, art. nr. 0313

IJking

Bereid een stamoplossing bevattend 100 mg witte fosfor in 100 ml tetrachloormethaan.

Uit deze stamoplossing worden de volgende verdunning in tetra gemaakt

1. 1,0 μ l verdunnen tot 50 ml
2. 3,0 μ l verdunnen tot 50 ml
3. 5,0 μ l verdunnen tot 50 ml

Met behulp van bovenstaande oplossing wordt een ijklijn opgenomen.

Injecteer van bovenstaande oplossingen 2 μ l in de gaschromatograaf.

De ijklijn behoort lineair te zijn.

Indien de piekhoogte van een monster hoger is dan de piekhoogte van standaardopl. 3, dan dient het monster verdund geanalyseerd te worden.

Stamoplossing koel en donker bewaren.

Standaardoplossingen niet langer dan 14 dagen gebruiken.

Instrumentele condities

instrument	: Hewlett-Packard 5715
dragergas	: N ₂ ; 15 ml/min
kolomafmetingen	: 1,8 m x 2 mm inw; glas
dragermateriaal	: chromosorb-WHP ; 80 - 100 mesh
stationaire fase	: 3% OV-1
injectietemperatuur	: 200°C
oventemperatuur	: ~ min 100°C
detectortemperatuur	: 200°C
detector	: FPD-P
verzwakking/range	: 4 x 1000
recorder	: 10 mV fsd; 10 mm/min

Berekening

$$C_m = \frac{A_m}{A_s} \times C_s \times \frac{V_e}{V_m} \times f$$

waarin:	C _m = concentratie monster in mg/l
	A _m = piekhoogte monster in mm
	A _s = piekhoogte standaard in mm
	C _s = concentratie standaard in µg/l
	V _e = volume extrakt in ml (= 150)
	V _m = volume in behandeling genomen monster, in ml (= 50)
	f = verdunningsfaktor

rijksinstituut voor zuivering van afvalwater

Laboratorium voor Organische Analyse

Analyse: POLYAROMATISCHE KOOLWATERSTOFFEN IN SEDIMENT

Homogeniseer het monster. Neem 20 gram nat sediment* in behandeling. Voeg 25 gram magnesiumsulfaat toe. Na mengen en drogen (1 á 2 min.) monster overbrengen in soxhletthuls. Extraheer (soxhlett-extractie) gedurende 4 uur met 180 ml dichloormethaan. Breng het extrakt over in een maatkolf van 250 ml en vul aan tot 250,0 ml met dichloormethaan.

Vul een Pasteur pipet, voorzien van een prop glaswol, met 0,5 silicagel. Pipetteer 1,0 ml extrakt op de silicagel kolom en elueer met 10 ml pentaan. Eluaat onder stikstof indampen tot juist droog. Residu opnemen in 1,0 ml methanol.

Filtreer het methanolextrakt over een filter van 0,5 μ m in een 2 ml auto-sampler flesje. Na afsluiten is het monster gereed voor chromatografisch onderzoek.

Droogmiddel : magnesiumsulfaat 7 H₂O, Baker AR art. nr. 0168 (zie opm.1 bl.

Extraktiemiddel: dichloormethaan HPCL Reagent, art. nr. 9315.

Elutiemiddel : n-pentaan Baker AR, art. nr. 9114.

Kolommateriaal : Silicagel 0,05-0,02 μ m Baker AR, art. nr. 0253 (zie opm.2 bl.4

Filter-Unit : Millex-SR single use, PTFE-membraan 0,5 μ m.

: Millipore, art. nr. SLSR025NB.

*Voer tevens een bepaling van de indamprest uit. Voor werkwijze zie het desbetreffende voorschrift.

IJKING

Ampullen: Standard Reference Material 1647.

Priority Pollutant Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (in Acetonitrile)

Maak uit de ampul de volgende verdunningen:

1. 1,0 ml verdunnen tot 50 ml (werkstandaard) met methanol.
2. 0,1 ml verdunnen tot 50 ml (zie opm.1) met methanol.

Indien piekoppervlakken van componenten in een monster groter zijn dan piekoppervlakken van de werkstandaard, dan dient het monster verdund te worden. Standaardoplossingen koel en in het donker bewaren.

Nieuwe standaardoplossingen controleren t.o.v. oude werkstandaard.

behoort bij: POLYAROMATISCHE KOOLWATERSTOFFEN
IN SEDIMENT

datum:

bladnr.: 2

INSTRUMENTELE CONDITIES

instrument/pomp : Pye Unicam LC-XPS pomp.
loopvloeistof : Methanol Baker HPLC Reagent, art. nr. 8402.
loopsnelheid : 1,0 ml/min..
voorkolom : RP-18 SPHERI-10 4,6 mm 1D x 3 cm.
kolom : Vydac 201 TP for PAH's 25 cm x 4,6 mm 1D r.v.s.catalog 28230
kolomtemperatuur : 25 °C
detektor : fluoresc. Pye Unicam LC-FL.
golflengte : prim 360 nm; sec. 419 nm.
range : 5
gain : Hi
sample loop : 50 µl
autosampler : Pye Unicam LC-XP
fill time : 8 sec.
run time : 30 min.
integrator : HP 3390 A

behoort bij: POLYAROMATISCHE KOOLWATERSTOFFEN
datum: IN SEDIMENT
bladnr.: 3

RAPPORTAGE

nr.			
I	Retentietijd	min.	
II	Concentratie standaard in ampul	$\mu\text{g/l}$	
III			
IV	Concentratie standaard 50x verdund	$\mu\text{g/l}$	
V	Piekoppervlak standaard 50x verdund	$\times 1000$	
VI	Extraktierendement	%	
VII	Aantoonbaarheidsgrens	mg/kg	zie opm 3.

[illegible]

BEREKENING:

$$C_M = \frac{A_M}{A_S} \times C_S \times \frac{V_E}{G_M} \times f$$

Waarin: C_M = concentratie monster in mg/kg.

$$A_M = \text{piekoppervlak monster.}$$

A_c = piekoppervlak standaard.

C_S = concentratie standaard in $\mu\text{g/l}$.

V_E = volume extrakt in ml.

G_M = gewicht monster in grammen, gecorrigeerd voor indamprest.

f = verdunningsfaktor.

behoort bij: POLYAROMATISCHE KOOLWATERSTOFFEN
IN SEDIMENT

datum:

bladnr.: 4

OPMERKINGEN:

1. Magnesiumsulfaat, na spoelen met dichloormethaan, 12 uur in een droogstoof drogen bij 103 °C.
2. Silcagel spoelen met dichloormethaan en drogen.
3. Gehaltes berekenen op droge stof.

Water — Bepaling van het gehalte aan arseen met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (hydride generatietechniek) — Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur

Water — Determination of arsenic content by atomic absorption spectrometry (hydride generation technique) — Destruction with nitric acid and hydrochloric acid

Ontwerp NEN 6432

juni 1985

1 Onderwerp

Deze norm beschrijft een methode voor de bepaling van het arseen-gehalte van water met behulp van atomaire absorptiespectrometrie.

2 Toepassingsgebied

De norm is van toepassing op waterige oplossingen waaruit deeltjes groter dan $0,45 \mu\text{m}$ zijn verwijderd.

De detectiegrens is afhankelijk van het gebruikte toestel; in het algemeen kunnen arseengehalten vanaf $0,2 \mu\text{g/l}$ worden bepaald.

De bepaling kan worden gestoord, wanneer in het monster de volgende elementen boven de gegeven concentraties aanwezig zijn:

Sb vanaf $20 \mu\text{g/l}$

Sn vanaf $200 \mu\text{g/l}$

Fe vanaf $200 \mu\text{g/l}$

Opmerking

Tijdens het voor de ontwikkeling van de norm uitgevoerde onderzoek bleek dat zij doorgaans ook van toepassing is op oppervlaktewater waaruit het daarin zwevende slib niet is verwijderd, in welk geval een totaalgehalte wordt bepaald. Bedacht moet echter worden dat As, dat in bijvoorbeeld een silicaatmatrix is ingebouwd, met de beschreven methode niet altijd in oplossing zal komen.

3 Beginsel

Door toevoeging van een oplossing van natriumboorhydride aan het analysemonster ontstaat het vluchtige arseenhydride (arsine) dat met behulp van een argon of stikstof gasstroom naar een verhitte kwarts cuvet wordt geleid waar het arseenhydride ontleedt en de atomaire absorptie wordt bepaald bij $193,7 \text{ nm}$.

Organisch gebonden arseen reageert niet of zeer langzaam met natriumboorhydride. Het arseen wordt daarom vrijgemaakt door middel van een ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur. Voorafgaand aan de reactie met natriumboorhydride wordt het monster behandeld met kaliumjodide waarbij het vijfwaardige arseen wordt omgezet in driewaardig arseen dat sneller reageert met natriumboorhydride. Correctie voor niet-atomaire absorptie met behulp van een deuteriumlamp is doorgaans niet noodzakelijk.

4 Reagentia

Gebruik alleen reagentia van analysekwaliteit en gedemineraliseerd water dat bij voorkeur daarna is gedestilleerd.

- 4.1 Zoutzuur $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$ ($\rho = 1,19 \text{ g/ml}$).
- 4.2 Salpeterzur $c(\text{HNO}_3) = 15 \text{ mol/l}$ ($\rho = 1,42 \text{ g/ml}$).
- 4.3 Natriumhydroxide.
- 4.4 Natriumtetrahydroboraat, NaBH_4 .
- 4.5 Hydroxylammoniumchloride, HONH_2Cl .
- 4.6 Kaliumjodide, KI .
- 4.7 Ascorbinezuur, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.
- 4.8 Arseentrioxide (As_2O_3), gedroogd bij 105°C gedurende 2 h.
- 4.9 Natriumtetrahydroboraat-oplossing: Los 1 g natriumhydroxide (4.3) op in ca. 50 ml water en voeg hieraan 3 g natriumtetrahydroboraat (4.4) toe; roer 10 min, vul aan met water tot 100 ml en centrifugeer of filtreer over een papierfilter in een polyetheen-trechter (werp de eerste 10 ml ervan weg). Natriumtetrahydroboraat-oplossingen moeten dagelijks vers worden bereid.

Opmerking

Breek restanten van de natriumtetrahydroboraat-oplossing eerst af met zuur, alvorens de oplossing weg te spoelen.

- 4.10 Natriumhydroxide-oplossing, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$: Los 40 g natriumhydroxide (4.3) op in 1 l water.
- 4.11 Arseen(III)oplossing, As-gehalte 1000 mg/l: Los 1,321 g arseentrioxide (4.8) op in ongeveer 100 ml natriumhydroxide-oplossing (4.10). Breng de oplossing over in een maatkolf van 1000 ml en vul aan met water. Bewaar deze oplossing in een polyetheen fles. Hierin is de oplossing ca. 1 jaar houdbaar.
- 4.12 Arseen(III)oplossing, As-gehalte 10 mg/l: Pipetteer 10 ml van de arseenoplossing (4.11) en 1 ml salpeterzuur (4.2) in een maatkolf van 1000 ml en vul aan met water.
- 4.13 Arseen(III)oplossing, As-gehalte 0,1 mg/l: Pipetteer 10 ml van de arseenoplossing (4.12) en 1 ml salpeterzuur (4.2) in een maatkolf van 1000 ml en vul aan met water. Deze arseenoplossing is beperkt houdbaar en moet dagelijks vers worden bereid.
- 4.14 Standaardarseenoplossingen: Bereid door verdunnen van de arseenoplossing (4.13) vijf standaardoplossingen die het gewenste werkgebied bestrijken. Dit werkgebied kan het meetgebied van 0-5 $\mu\text{g/l}$ betreffen dan wel een gedeelte daarvan. 100 ml standaardoplossing dient 4 ml salpeterzuur (4.2) en 32 ml zoutzuur (4.1) te bevatten. Voeg per 100 ml van elk van deze standaardoplossingen 0,5 g HONH_2Cl (4.5) toe, wacht ca. 0,5 h en voeg vervolgens 0,5 g ascorbinezuur (4.7) en 1 g kaliumjodide (4.6) toe.

4 Reagentia

Gebruik alleen reagentia van analysekwaliteit en gedemineraliseerd water dat bij voorkeur daarna is gedestilleerd.

- 4.1 Zoutzuur $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/l}$ ($\rho = 1,19 \text{ g/ml}$).
- 4.2 Salpeterzur $c(\text{HNO}_3) = 15 \text{ mol/l}$ ($\rho = 1,42 \text{ g/ml}$).
- 4.3 Natriumhydroxide.
- 4.4 Natriumtetrahydroboraat, NaBH_4 .
- 4.5 Hydroxylammoniumchloride, HONH_2Cl .
- 4.6 Kaliumjodide, KI .
- 4.7 Ascorbinezuur, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.
- 4.8 Arseentrioxide (As_2O_3), gedroogd bij 105°C gedurende 2 h.
- 4.9 Natriumtetrahydroboraat-oplossing: Los 1 g natriumhydroxide (4.3) op in ca. 50 ml water en voeg hieraan 3 g natriumtetrahydroboraat (4.4) toe; roer 10 min, vul aan met water tot 100 ml en centrifugeer of filtreer over een papierfilter in een polyetheen-trechter (werp de eerste 10 ml ervan weg). Natriumtetrahydroboraat-oplossingen moeten dagelijks vers worden bereid.
- Opmerking
Breek restanten van de natriumtetrahydroboraat-oplossing eerst af met zuur, alvorens de oplossing weg te spoelen.
- 4.10 Natriumhydroxide-oplossing, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$: Los 40 g natriumhydroxide (4.3) op in 1 l water.
- 4.11 Arseen(III)oplossing, As-gehalte 1000 mg/l: Los 1,321 g arseentrioxide (4.8) op in ongeveer 100 ml natriumhydroxide-oplossing (4.10). Breng de oplossing over in een maatkolf van 1000 ml en vul aan met water. Bewaar deze oplossing in een polyetheen fles. Hierin is de oplossing ca. 1 jaar houdbaar.
- 4.12 Arseen(III)oplossing, As-gehalte 10 mg/l: Pipetteer 10 ml van de arseenoplossing (4.11) en 1 ml salpeterzuur (4.2) in een maatkolf van 1000 ml en vul aan met water.
- 4.13 Arseen(III)oplossing, As-gehalte 0,1 mg/l: Pipetteer 10 ml van de arseenoplossing (4.12) en 1 ml salpeterzuur (4.2) in een maatkolf van 1000 ml en vul aan met water.
Deze arseenoplossing is beperkt houdbaar en moet dagelijks vers worden bereid.
- 4.14 Standaardarseenoplossingen: Bereid door verdunnen van de arseenoplossing (4.13) vijf standaardoplossingen die het gewenste werkgebied bestrijken. Dit werkgebied kan het meetgebied van 0-5 $\mu\text{g/l}$ betreffen dan wel een gedeelte daarvan. 100 ml standaardoplossing dient 4 ml salpeterzuur (4.2) en 32 ml zoutzuur (4.1) te bevatten. Voeg per 100 ml van elk van deze standaardoplossingen 0,5 g HONH_2Cl (4.5) toe, wacht ca. 0,5 h en voeg vervolgens 0,5 g ascorbinezuur (4.7) en 1 g kaliumjodide (4.6) toe.

Deze standaardoplossingen zijn beperkt houdbaar en moeten dagelijks vers worden bereid.

Opmerking

In de handel verkrijgbare standaardoplossingen mogen worden gebruikt mits het zoutzuur- en het salpeterzuurgehalte in de eindverduunningen repectievelijk 3,8 en 0,6 mol/l bedragen.

- 4.15 Blancostandaardoplossing: Verdun 4 ml salpeterzuur (4.2) en 32 ml zoutzuur (4.1) tot 100 ml. Voeg hieraan 0,5 g HONH_3Cl (4.5) toe, wacht ca. 0,5 h en voeg vervolgens 0,5 g ascorbinezuur (4.7) en 1 g kaliumjodide (4.6) toe. Deze blancostandaardoplossing is beperkt houdbaar en moet dagelijks vers worden bereid.

5 Toestellen en glaswerk

- 5.1 Een atomaire-absorptiespectrometer, geschikt voor het meten bij een golflengte van 193,7 nm, voorzien van een te verwarmen kwarts cuvet en voorzien van de mogelijkheid tot het al of niet simultaan corrigeren voor achtergrondabsorptie.
- 5.2 Een reactieopstelling, waarin door toevoeging van natriumboorhydride aan het monster, het aanwezige arseen kan worden omgezet in gasvormig arseenhydride dat vervolgens met behulp van een stikstof of argon gasstroom naar de verwarmde cuvet kan worden geleid .
- 5.3 Een holle kathodelamp of een elektrodeloze ontladingslamp voor arseen.
- 5.4 Toestel voor membraanfiltratie met membraanfilter met een poriën-middellijn van 0,45 μm .
- 5.5 Gebruikelijk laboratoriumglaswerk en in het bijzonder: een rondbodempkolf van 250 ml, met korte hals en voorzien van een slijpstuk en een hierop passende bolkoeler, lengte minimaal 30 cm.

Opmerking

Het glaswerk moet voor het gebruik worden gespoeld met verdund salpeterzuur en vervolgens enige malen met water worden nagespoeld. Het verdient aanbeveling destructiekolven en bolkoelers die niet of niet kort tevoren voor dezelfde bepaling zijn gebruikt te reinigen door middel van een of meer blancodestructies.

6 Analysemonster

Filtreer zo spoedig mogelijk na monsterneming het monster over een membraanfilter (5.4). Werp de eerste 100 ml van het filtraat weg.

Opmerkingen

1. Indien de analyseresultaten na centrifugeren gelijkwaardig zijn aan die verkregen na filtratie mag centrifugeren worden toegepast.
2. Indien de analyseresultaten na filtreren of centrifugeren gelijkwaardig zijn aan die verkregen zonder filtreren of centrifugeren kan deze handeling achterwege worden gelaten.

Breng indien het "totale gehalte" aan arseen moet worden bepaald, zo spoedig mogelijk na monsterneming en onmiddellijk na goed schudden 100 ml van het analysemonster over in een rondbodemkolf (5.5).

Opmerking

Deze procedure bleek tijdens het onderzoek voor de ontwikkeling van deze norm voor oppervlaktewatermonsters met daarin zwevend slib steeds gelijkwaardig met filtratie, gevolgd door gescheiden ontsluiting van filtraat en afgefiltreerd slib.

Hiermee is de methode echter niet gevalideerd voor ieder watermonster met daarin zwevende bestanddelen.

Men dient er derhalve rekening mee te houden dat de hieronder beschreven ontsluiting het arseen niet bij alle monsters volledig uit het zwevend slib in oplossing brengt, met name niet indien het zich in een silicaatmatrix bevindt (zoals dat bijv. in vliegias het geval kan zijn).

Voeg 8 ml salpeterzuur (4.2) en 24 ml zoutzuur (4.1) en enige PTFE-kooksteentjes toe. Verbind onmiddellijk de rondbodemkolf met de bolkoeler (5.5) en laat de vloeistof gedurende 2,5 h koken. Laat de vloeistof afkoelen en breng deze over in een maatkolf van 200 ml. Spoel de bolkoeler tweemaal met ca. 10 ml water, vang dit op in de rondbodemkolf, spoel deze hiermee en voeg dit bij de inhoud van de maatkolf. Voeg 40 ml zoutzuur (4.1) bij de inhoud van de maatkolf. Vul aan tot de maatstreep.

Opmerking

Indien in het analysemonster eveneens het seleengehalte bepaald dient te worden, moet bovenbeschreven destructie uitgevoerd worden volgens de in NEN 6434 voorgeschreven procedure.

Voeg aan 100 ml van de verkregen vloeistof 0,5 g hydroxylammonium-chloride (4.5) toe. Wacht minimaal 0,5 h en voeg vervolgens 0,5 g ascorbinezuur (4.7) en 1 g kaliumjodide (4.6) toe. Bewaar deze oplossing bij kamertemperatuur gedurende ten minste 5 h en ten hoogste 24 h alvorens de bepaling uit te voeren.

Opmerking

In de verkregen oplossing kan eveneens het antimoongehalte worden bepaald (NEN 6433).

Het lineaire werkgebied loopt in het algemeen tot 5 µg/l. Verdun, indien bij de meting het gehalte aan arseen in de oplossing hoger blijkt dan 5 µg/l deze oplossing met de blancostandaardoplossing (4.15) totdat het arseengehalte in de verdunning lager is dan 5 µg/l (verdunningsfactor: f).

Bereid een blanco op dezelfde wijze door uit te gaan van water.

7

Werkwijze

Stel de atomaire-absorptiespectrometer in voor het meten van arseen volgens de aanwijzingen van de fabrikant. Raadpleeg hierbij NPR 6450.

Breng indien het "totale gehalte" aan arseen moet worden bepaald, zo spoedig mogelijk na monsterneming en onmiddellijk na goed schudden 100 ml van het analysemonster over in een rondbodemkolf (5.5).

Opmerking

Deze procedure bleek tijdens het onderzoek voor de ontwikkeling van deze norm voor oppervlaktewatermonsters met daarin zwevend slib steeds gelijkwaardig met filtratie, gevolgd door gescheiden ontsluiting van filtraat en afgefiltreerd slib.

Hiermee is de methode echter niet gevalideerd voor ieder watermonster met daarin zwevende bestanddelen.

Men dient er derhalve rekening mee te houden dat de hieronder beschreven ontsluiting het arseen niet bij alle monsters volledig uit het zwevend slib in oplossing brengt, met name niet indien het zich in een silicaatmatrix bevindt (zoals dat bijv. in vliegas het geval kan zijn).

Voeg 8 ml salpeterzuur (4.2) en 24 ml zoutzuur (4.1) en enige PTFE-kooksteentjes toe. Verbind onmiddellijk de rondbodemkolf met de bolkoeler (5.5) en laat de vloeistof gedurende 2,5 h koken. Laat de vloeistof afkoelen en breng deze over in een maatkolf van 200 ml. Spoel de bolkoeler tweemaal met ca. 10 ml water, vang dit op in de rondbodemkolf, spoel deze hiermee en voeg dit bij de inhoud van de maatkolf. Voeg 40 ml zoutzuur (4.1) bij de inhoud van de maatkolf. Vul aan tot de maatstreep.

Opmerking

Indien in het analysemonster eveneens het seleengehalte bepaald dient te worden, moet bovenbeschreven destructie uitgevoerd worden volgens de in NEN 6434 voorgeschreven procedure.

Voeg aan 100 ml van de verkregen vloeistof 0,5 g hydroxylammonium-chloride (4.5) toe. Wacht minimaal 0,5 h en voeg vervolgens 0,5 g ascorbinezuur (4.7) en 1 g kaliumjodide (4.6) toe. Bewaar deze oplossing bij kamertemperatuur gedurende ten minste 5 h en ten hoogste 24 h alvorens de bepaling uit te voeren.

Opmerking

In de verkregen oplossing kan eveneens het antimoongehalte worden bepaald (NEN 6433).

Het lineaire werkgebied loopt in het algemeen tot 5 µg/l. Verdun, indien bij de meting het gehalte aan arseen in de oplossing hoger blijkt dan 5 µg/l deze oplossing met de blankostandaardoplossing (4.15) totdat het arseengehalte in de verdunning lager is dan 5 µg/l (verdunningsfactor: f).

Bereid een blanco op dezelfde wijze door uit te gaan van water.

7

Werkwijze

Stel de atomaire-absorptiespectrometer in voor het meten van arseen volgens de aanwijzingen van de fabrikant. Raadpleeg hierbij NPR 6450.

Opmerking

Indien een onbekend type analysemonster in bewerking wordt genomen, dient te worden nagegaan of correctie voor achtergrondabsorptie noodzakelijk is.

Regel de instelling van de reactieopstelling (5.2) af volgens de aanwijzingen van de fabrikant. De in bewerking te nemen hoeveelheid analysemonster voor de bepaling bedraagt doorgaans 10 — 25 ml, hieraan wordt ca. 1 — 3 ml natriumtetrahydroboraatoplossing (4.9) toegevoegd.

Opmerking

Hoge zoutconcentraties in het analysemonster kunnen aanleiding geven tot heftige schuimvorming tijdens de reactie met het natriumboorhydride. In dergelijke gevallen verdient toepassing van een antischuim reagens eventueel in combinatie met een gas-vloeistofscheiding (spatbol) aanbeveling.

Bepaal de atomaire absorptie van de standaardarseenoplossingen (4.14), de blancostandaardoplossing (4.15) en het analysemonster (6). Voer alle bepalingen uit in duplo.

Stel een kalibratiegrafiek op, waarbij de absorptiewaarden van de standaardarseenoplossingen worden gecorrigeerd voor de atomaire absorptie van de blancostandaardoplossing. Corrigeer de gemeten absorptiewaarde van het analysemonster voor die van het blancomonster en lees het arseengehalte van het analysemonster af uit de kalibratiegrafiek.

Opmerking

Indien een onbekend type analysemonster in bewerking wordt genomen dient het arseengehalte te worden bepaald met behulp van de standaardadditiemethode.

Indien de analyseresultaten volgens de standaardadditiemethode en de kalibratiegrafiekmethode gelijkwaardig zijn kan de kalibratiegrafiekmethode worden toegepast.

8 **Berekening**

Bereken het arseengehalte volgens:

$$\rho_{As} = (\underline{a} - \underline{b}) \cdot 2\underline{f}$$

waarin:

ρ_{As} is het arseengehalte, in $\mu\text{g/l}$;

$\underline{a}$ is het arseengehalte in het analysemonster, in $\mu\text{g/l}$;

$\underline{b}$ is het arseengehalte in het blancoanalysemonster, in $\mu\text{g/l}$;

$\underline{f}$ is de verdunningsfactor.

Rond zowel $\underline{a}$ als $\underline{b}$ af op 0,1 $\mu\text{g/l}$.

9 **Verslag**

Vermeld in het verslag:

- a. de gegevens die noodzakelijk zijn voor het identificeren van het monster;

- b. de toegepaste methode: volgens NEN 6432 (1985);
- c. het arseengehalte, in $\mu\text{g/l}$;
- d. de eventuele bijzonderheden tijdens de bepaling waargenomen;
- e. alle niet in de norm voorgeschreven handelingen die het resultaat kunnen hebben beïnvloed.

10 Literatuur

- [1] Sinemus, H.W., M. Melcher en B. Welz, Atomic Spectroscopy 2,3 (1981) 81--86.
- [2] Haring, B.J.A., W. van Delft en C.M. Bom, Fresenius Z. Anal. Chem. 310 (1982) 217--223.
- [3] Yamamoto, M., T. Shohji, T. Kumamaru en Y. Yamamoto, Fresenius Z. Anal. Chem. 305 (1981) 11--14.

Opmerking

Titels van de vermelde normen:

- NPR 6450 -- Water -- Algemeen voorschrift voor atomaire-absorptie-spectrometrie
- NEN 6433 -- Water -- Bepaling van het gehalte aan antimoon met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (hydride-generatietechniek) -- Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur
- NEN 6434 -- Water -- Bepaling van het gehalte aan seleen met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (hydride-generatietechniek) -- Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur

- b. de toegepaste methode: volgens NEN 6432 (1985);
- c. het arseengehalte, in $\mu\text{g/l}$;
- d. de eventuele bijzonderheden tijdens de bepaling waargenomen;
- e. alle niet in de norm voorgeschreven handelingen die het resultaat kunnen hebben beïnvloed.

10 Literatuur

- [1] Sinemus, H.W., M. Melcher en B. Welz, Atomic Spectroscopy 2,3 (1981) 81--86.
- [2] Haring, B.J.A., W. van Delft en C.M. Bom, Fresenius Z. Anal. Chem. 310 (1982) 217--223.
- [3] Yamamoto, M., T. Shohji, T. Kumamaru en Y. Yamamoto, Fresenius Z. Anal. Chem. 305 (1981) 11--14.

Opmerking

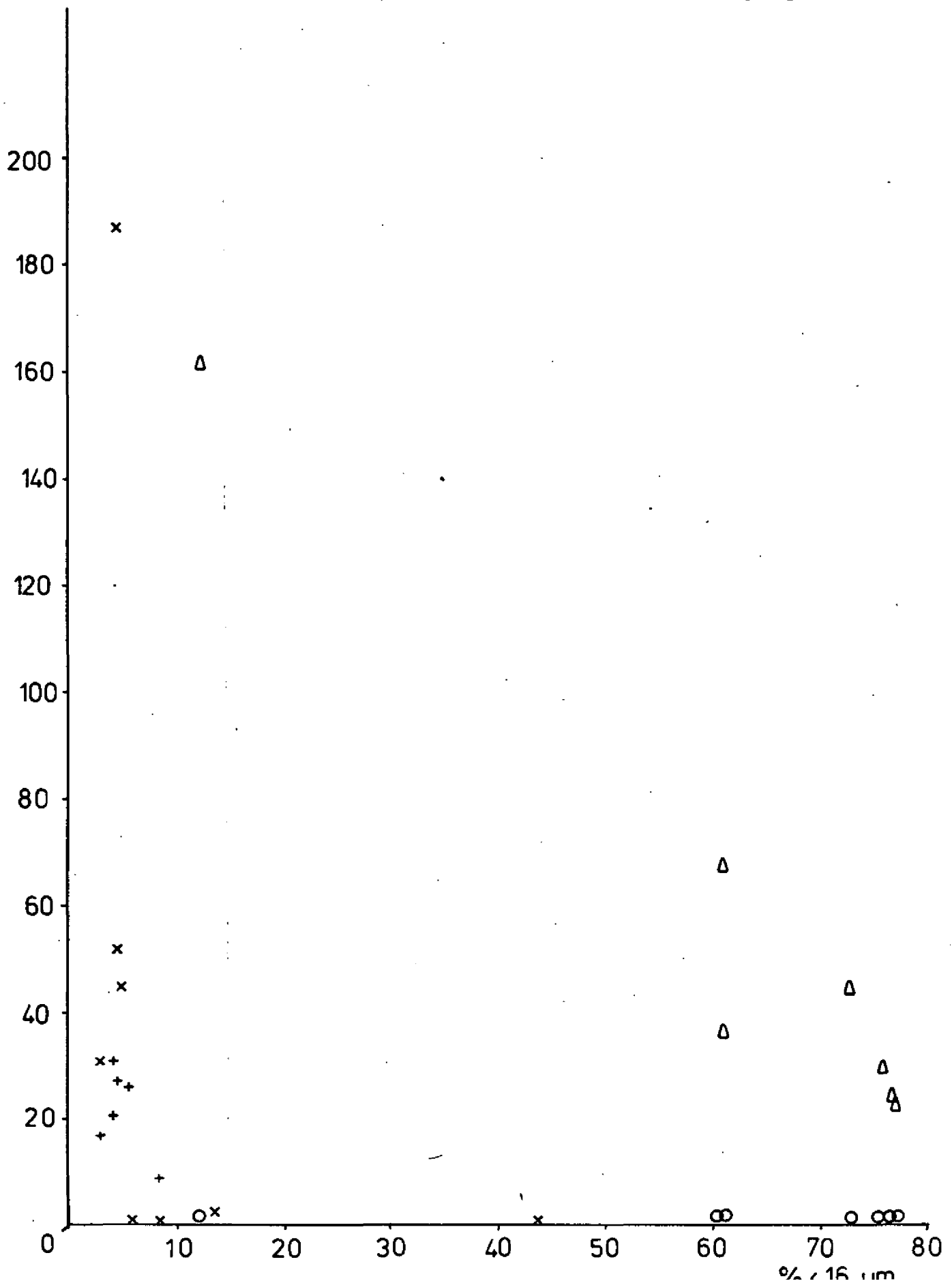
Titels van de vermelde normen:

- NFR 6450 --- Water --- Algemeen voorschrift voor atomaire-absorptie-spectrometrie
- NEN 6433 --- Water --- Bepaling van het gehalte aan antimoon met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (hydride-generatietechniek) --- Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur
- NEN 6434 Water --- Bepaling van het gehalte aan seleen met behulp van atomaire-absorptiespectrometrie (hydride-generatietechniek) --- Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur

bijlage 4

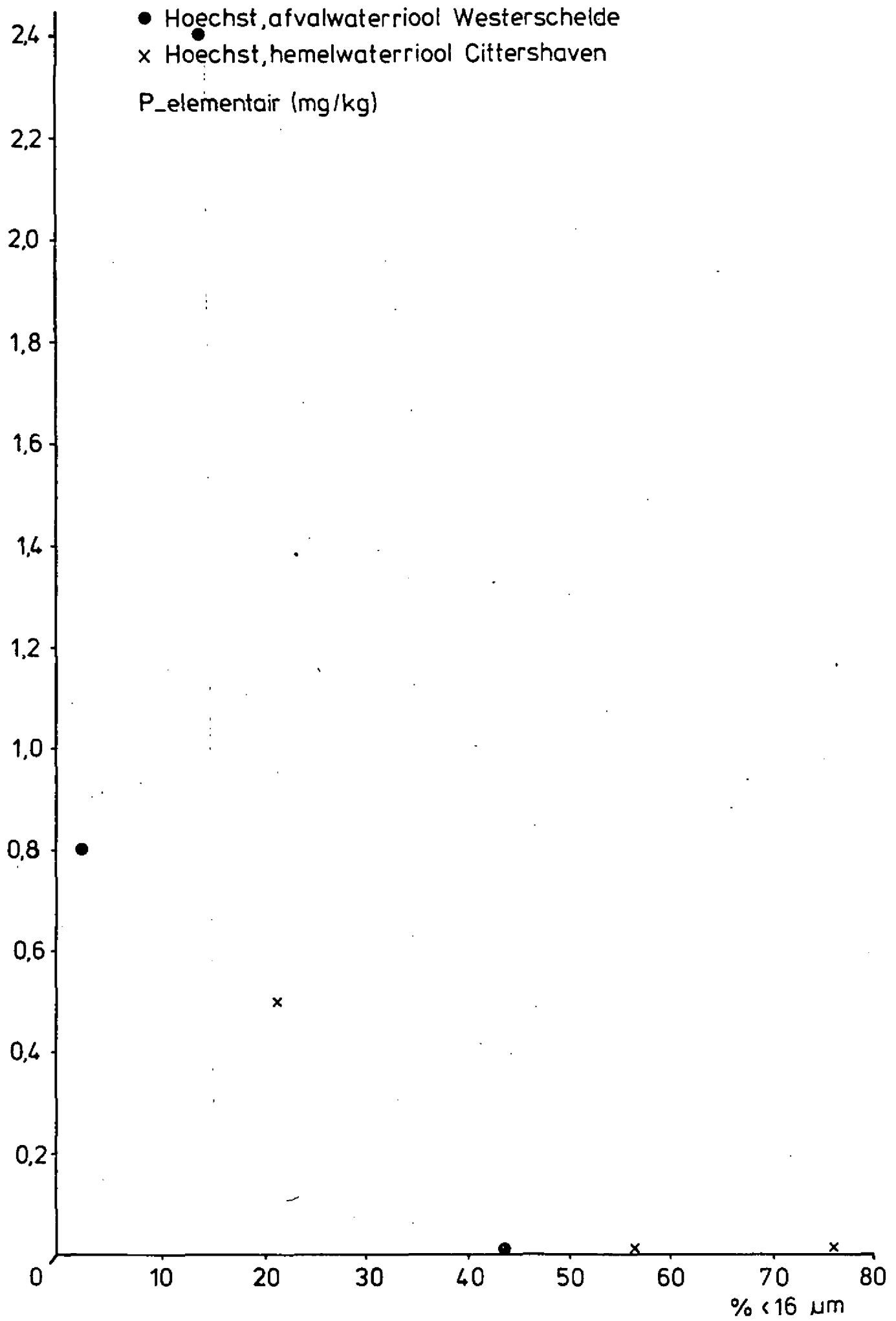
grafische weergave analyseresultaten Sloegebied

- x Hoechst afvalwaterriool Westerschelde, Cd (mg/kg)
- o Péchiney, riool A2, Cd (mg/kg)
- Δ Péchiney, riool A2, Al (mg/kg)
- + Hoechst afvalwaterriool Westerschelde, As (mg/kg)



bijlage 4

grafische weergave analyseresultaten Sloegebied



bijlage 4

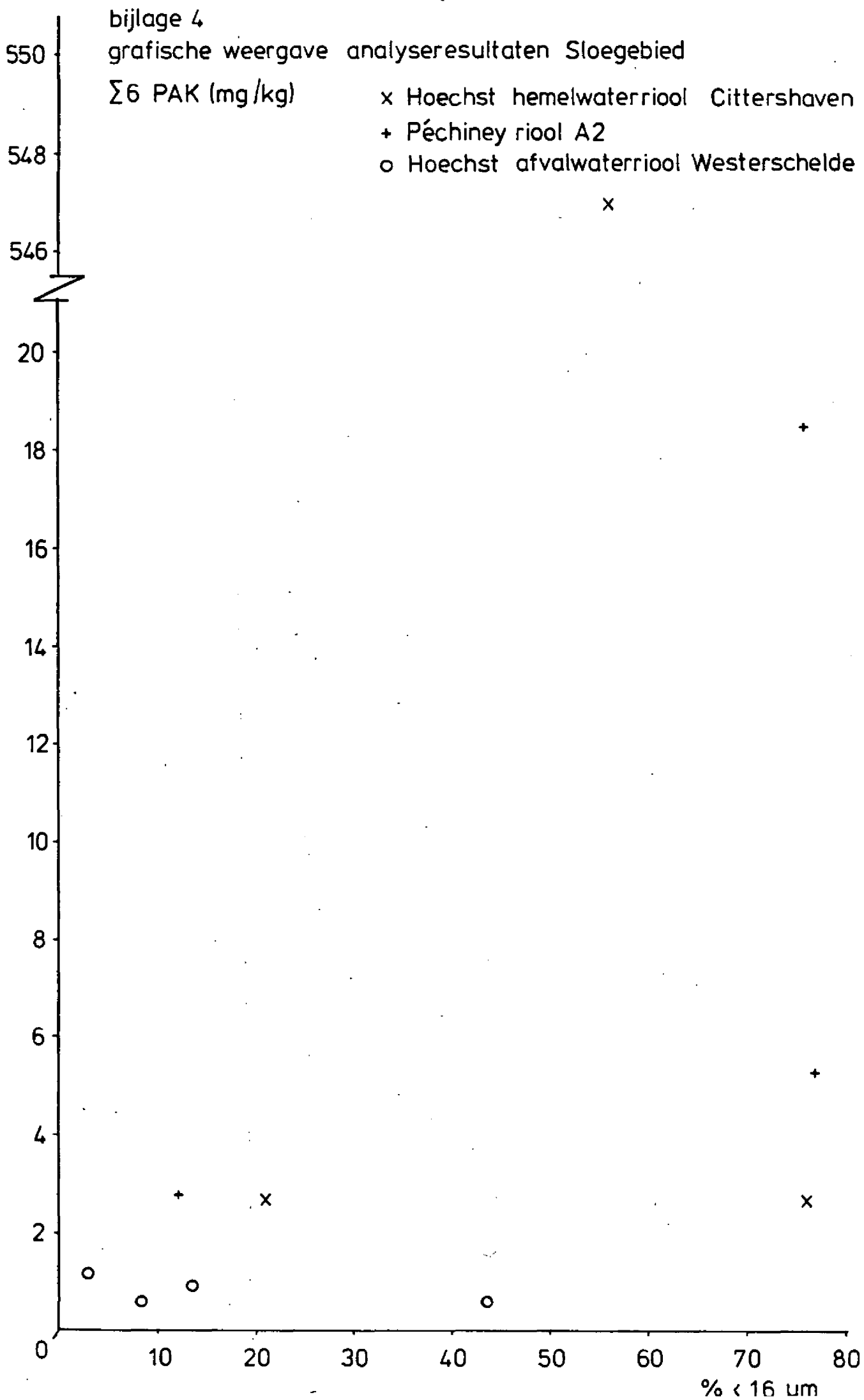
grafische weergave analyseresultaten Sloegebied

$\Sigma 6$ PAK (mg/kg)

x Hoechst hemelwaterriool Cittershaven

+ Péchiney riool A2

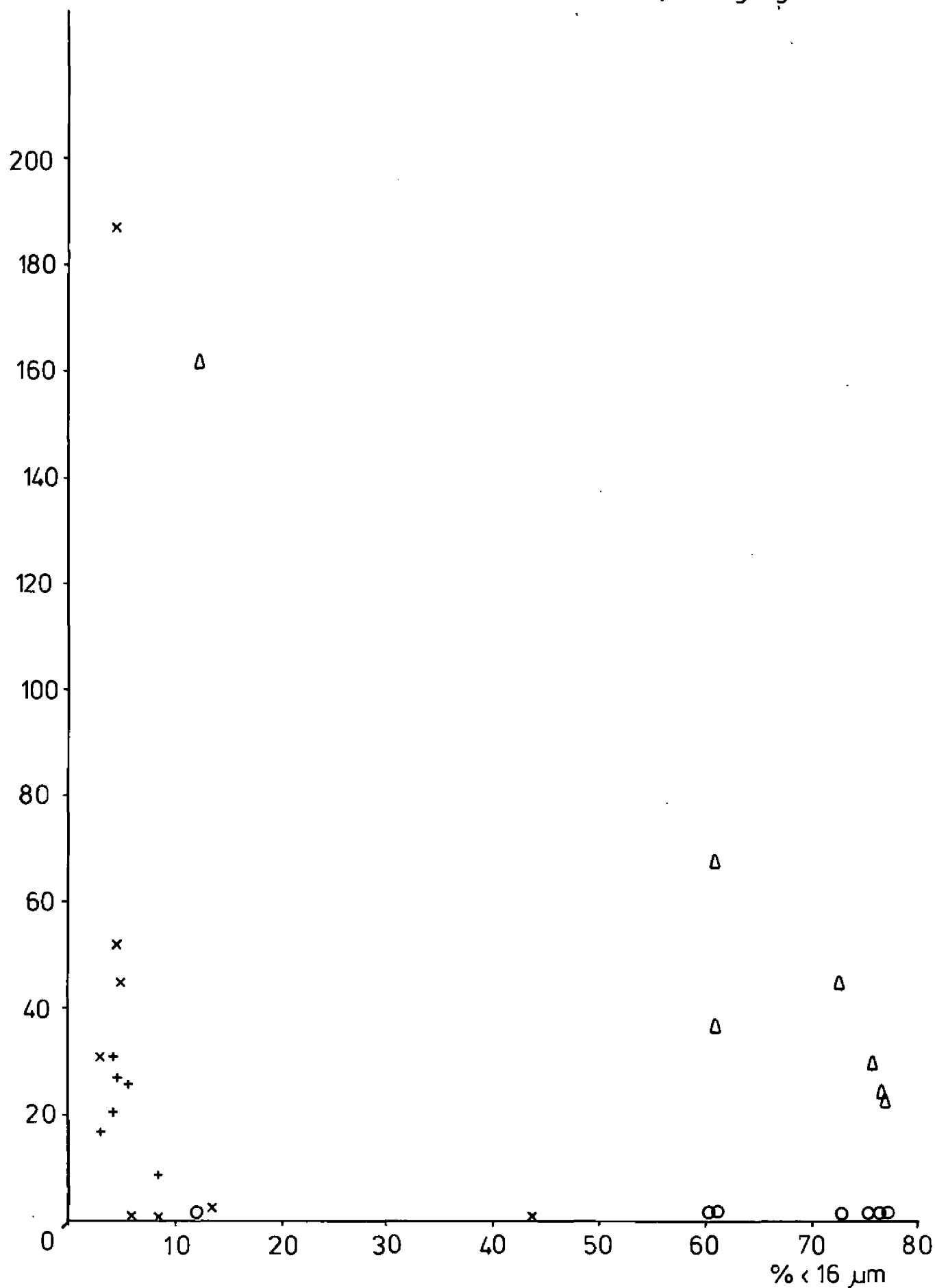
o Hoechst afvalwaterriool Westerschelde



bijlage 4

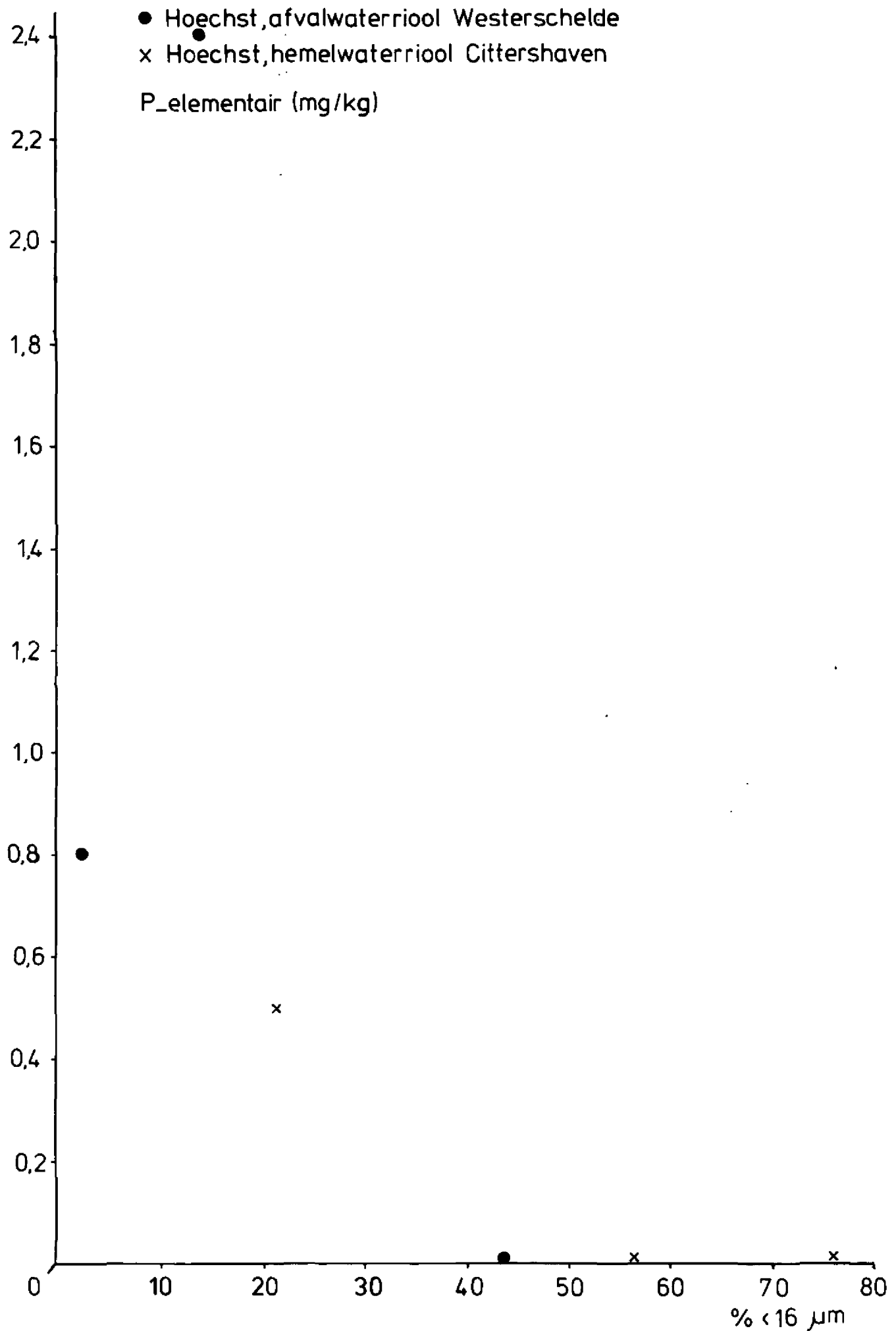
grafische weergave analyseresultaten Sloegebied

- x Hoechst afvalwaterriool Westerschelde, Cd (mg/kg)
- o Péchiney, riool A2, Cd (mg/kg)
- Δ Péchiney, riool A2, Al (mg/kg)
- + Hoechst afvalwaterriool Westerschelde, As (mg/kg)



bijlage 4

grafische weergave analyseresultaten Sloegebied



bijlage 4

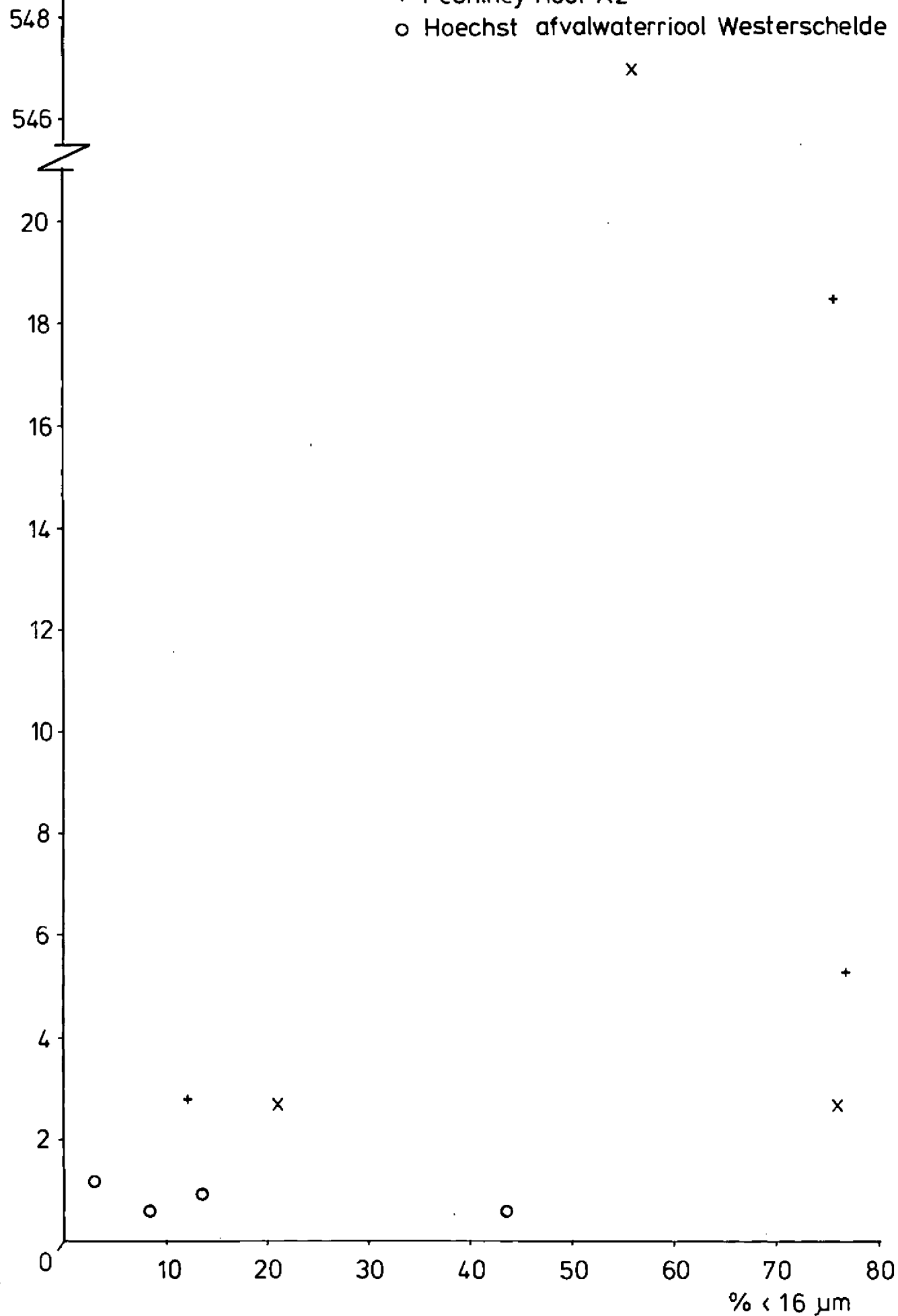
grafische weergave analyseresultaten Sloegebied

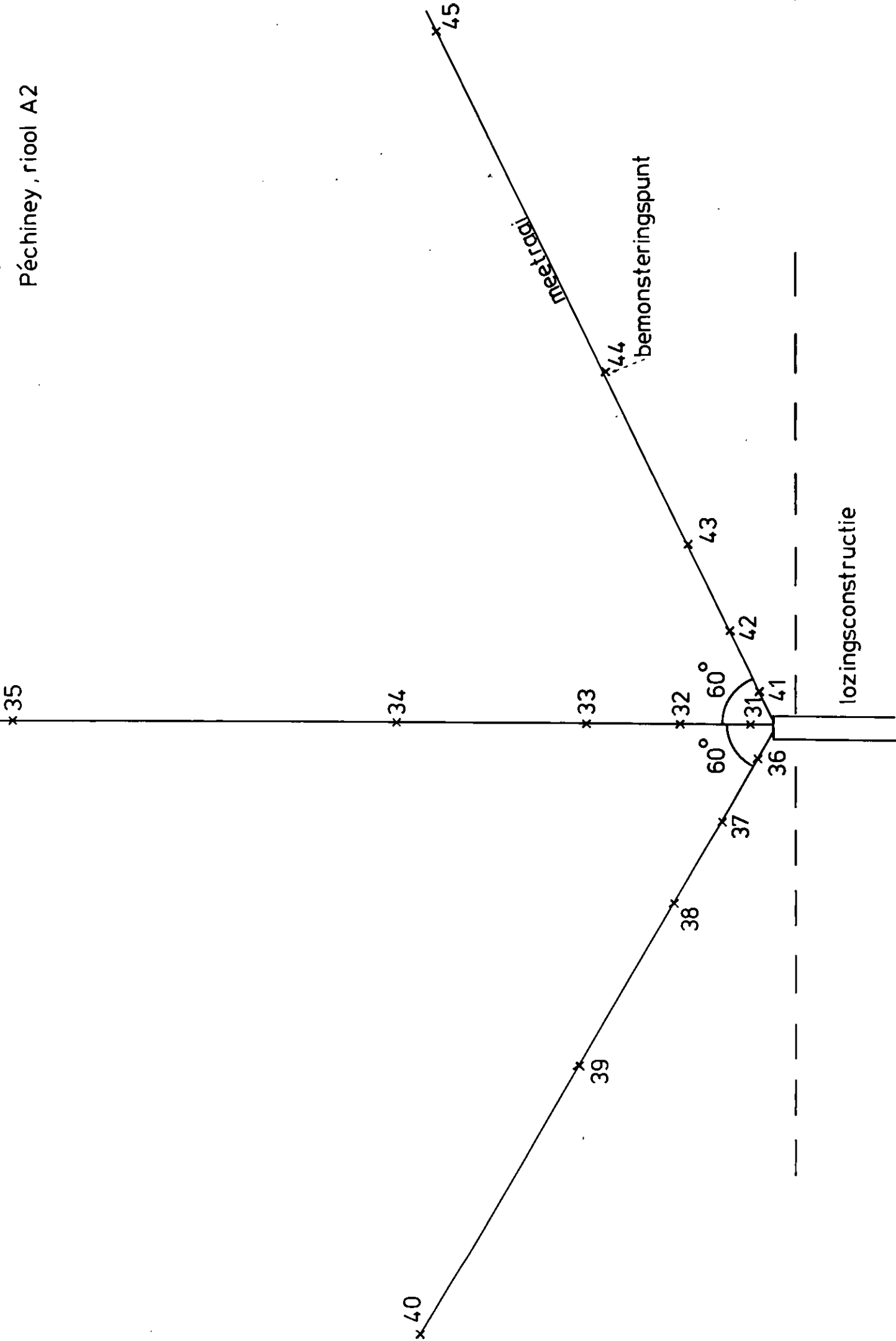
 $\Sigma 6$ PAK (mg/kg)

x Hoechst hemelwaterriool Cittershaven

+ Péchiney riool A2

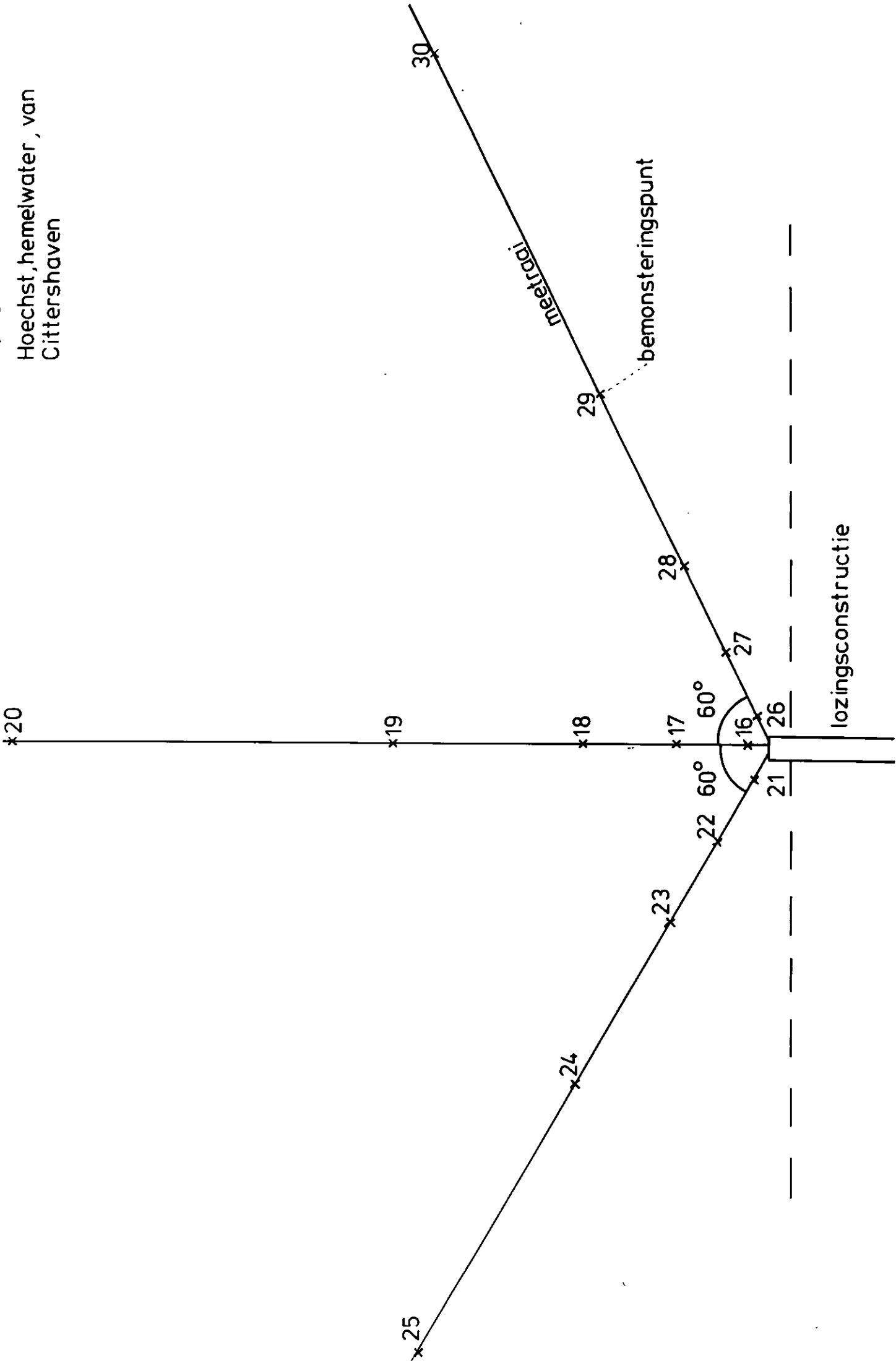
o Hoechst afvalwaterriool Westerschelde





bijlage 1

Hoechst, hemelwater, van
Cittershaven



bijlage 1
Hoechst, Westerschelde

