

RIJKSINSTITUUT VOOR
VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU
BILTHOVEN

Rapport nr. 529102009

**Optimalisering en validatie van de methode
voor de gehaltebepaling van kwik in urine met
atomaire fluorescentie spectrometrie**

C.M. Bom en R. Ritsema

april 1998

Dit onderzoek werd verricht ten behoeve en ten laste van de Inspectie voor de Gezondheidszorg (IGZ) en is beschreven in project 529102: "Monitoring contaminanten, humaan" van het MAP Volksgezondheid.

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Postbus 1, 3720 BA Bilthoven,
Tel. 030-2749111, Fax 030-2742971.

Verzendlijst

- 1 Hoofdinspecteur voor de Gezondheidszorg
- 2 Directeur-Generaal
- 3-5 Plv. Directeur-Generaal Milieubeheer
- 6 Hoofdinspecteur Gezondheidsbescherming
- 7 Directeur Voeding en Veiligheid van Voeding en Producten van het Ministerie van Volksgezondheid, Welzijn en Sport
- 8 J.J.L. Pieters, arts, Ministerie VWS/IGZ
- 9 Dr.Ir. G. Kleter, Ministerie VWS/IGB
- 10 Dr.Ir. P.C. Bragt, Ministerie VWS/IGB
- 11 Dr. C.J.M. van den Boogaard, Ministerie VROM/DGM, Hoofdinspectie Milieuhygiene
- 12 Dr. D.W.G. Jung, Ministerie VROM/DGM, SVS
- 13 Depot van Nederlandse publikaties en Nederlandse bibliografie
- 14 Directie van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
- 15 Prof. Dr. Ir. D. Kromhout
- 16 Dr. H.A. van 't Klooster
- 17 Dr.Ir. G. de Mik
- 18 Dr. Ir. E. Lebret
- 19 Dr. C.E.J. Cuijpers
- 20 Ir. D.C.M. Fiolet
- 21 Ir. H. van de Wiel
- 22 Dr. J.L.M. de Boer
- 23 Dr. Ir. R.F.M.J. Cleven
- 24 Dr. Ir. M. van den Hoop
- 25 Ing. P.M. Wolfs
- 26 J.W. van Loon
- 27 A. van Ooik

- 28 Dr. R. Stephany
- 29 Dr. P. van Zoonen
- 30 - 32 Laboratorium voor Anorganisch-analytische Chemie (LAC)
- 33 - 34 Laboratorium voor Analytisch Residu-onderzoek (ARO)
- 35 - 36 Auteurs
- 37 Hoofd Voorlichting en Public Relations
- 38 Bibliotheek RIVM
- 39 Bureau Rapportenregistratie
- 40 - 60 Bureau Rapportenbeheer

Inhoudsopgave

Verzendlijst	2
Abstract	5
Samenvatting	6
1. Inleiding	7
2. Materiaal	8
2.1 Seronorm, trace elements urine	8
2.2 Urines van proefpersonen	8
2.3 Reagentia, Milli-Q water en hulpmiddelen	8
2.4 Apparatuur	8
3. Methoden	9
3.1 Monstervoorbehandeling	9
3.1.1 Reconstitutie en voorbehandeling urine van Seronorm	9
3.1.2 Voorbehandeling urine van proefpersonen	9
3.2 Bepaling volledigheid van broomdestructie	10
3.3 Meetmethode	10
3.4 Bepaling van prestatiekenmerken	11
4. Resultaten en discussie	12
4.1 Resultaten na voorbehandeling met 1,0 mmol Br ₂ /l	12
4.2 Resultaten na voorbehandeling met 2,0; 2,5 en 5,0 mmol Br ₂ /l	13
4.3 Prestatiekenmerken van de geoptimaliseerde methode	15
4.4 Toepasbaarheid van de geoptimaliseerde methode	16
5. Conclusies	17
Literatuur	18

Abstract

A method for the determination of mercury in urine by atomic fluorescence spectroscopy (AFS) has been optimised and validated. Urine must be treated with bromine in order to obtain inorganic mercury which is subsequently reduced and finally detected as metallic mercury. The optimum bromine-concentration in a fifty fold diluted urine was 2.5 mmol Br₂/l. The method detection limit is 0.08 µg Hg/l urine. Known mercury additions to urine from both inorganic and organic mercury compounds were recovered quantitatively.

Samenvatting

Voor het meten van kwikgehalten in urine die in het kader van de studie naar de blootstelling van de bevolking aan milieucontaminanten worden aangeboden werd de methode geoptimaliseerd en gevalideerd.

De optimalisering van een methode voor kwik in urine was gebaseerd op de operationele methode “ bepaling van kwik in regenwater” . In ongewijzigde vorm bleek broomconcentratie te laag om alle oxideerbare stoffen inclusief kwik (verbindingen) om te zetten. De methode werd geoptimaliseerd door het monster zodanig te verdunnen dat de beoogde aantoonbaarheidsgrens van 0.1 µg Hg/l nog mogelijk is. Bij een 50-voudige verdunning en een broomconcentratie van 2,5 mmol/l werd experimenteel een aantoonbaarheidsgrens van 0.08 µg Hg/l vastgesteld. De herhaalbaarheid ($r = 2 s_r \sqrt{2}$) en reproduceerbaarheid ($r = 2 s_R \sqrt{2}$) op een meetniveau van 3,44 µg Hg/l is respectievelijk 0,07 en 0.27 µg Hg/l. Addities, van anorganisch gebonden kwik en organisch gebonden kwik, worden kwantitatief teruggevonden.

1 Inleiding

In dit rapport is het onderzoek beschreven naar de optimalisering en validatie van de atomaire fluorescentie spectrometrische (AFS) methode voor de gehaltebepaling van kwik in urine. De methode wordt toegepast voor onderzoek dat in het kader van de studie naar de blootstelling van de bevolking aan milieucontaminanten wordt uitgevoerd. Ter voorbereiding van dit blootstellingsonderzoek werd de nog in ontwikkeling zijnde methode gebruikt om bij een conserveringsonderzoek de houdbaarheid van urine c.q. de verandering van kwikgehalten tijdens de opslag en het transport van monsters urine te meten [1].

Uitgangspunt voor het optimaliserings- en validatieonderzoek vormde de ontwikkelde AFS-methode die volgens de gestandaardiseerde procedure bij de metingen van het kwikgehalte in regenwater wordt toegepast[2,3]. Hierbij wordt in zoutzuurmilieu de matrix door broom ontsloten en het monster geconserveerd. Omdat de matrix urine sterk afwijkt van die van regenwater en bovendien sterk kan variëren werd onderzocht of de destructie met broom ook bij de gehaltebepalingen van kwik in urine toepasbaar is [4]. Hierbij werd met name aandacht geschonken aan de volledigheid van destructie welke voor een juist meetresultaat is vereist.

Voor het optimaliserings- en validatie-onderzoek was commercieel geen urine verkrijgbaar met een gecertificeerd kwikgehalte op het niveau van de indicatieve normaalwaarden van $<0,5 - 10 \mu\text{g Hg/l}$ uit de literatuur [5,6,7]. Evenmin beschikbaar was urine met een gespecificeerde gemiddelde samenstelling (matrix). Het onderhavige onderzoek kon daarom worden voltooid nadat bij de pilot-studie urines ter beschikking kwamen waarvan mengmonsters met een bij benadering gemiddelde matrix werden gemaakt.

Dit onderzoek werd verricht in de periode: april 1996 t/m april 1997 ter voorbereiding van onderzoek dat in de onderzoeksplannen: 96/LAC/529102/cons.urine, 96/LAC/529102/Pilot urine+bl en 97/LAC/529102 urine+bloed is beschreven.

2 Materiaal

2.1 Seronorm, trace elements urine

Gevriesdroogde urine van Noorse donors met een indicatieve waarde van 48 µg Hg/l, afkomstig van Nycomed Pharma Noorwegen.

2.2 Urines van proefpersonen

Twee monsters urine (UR_CMB en UR_HJ) afkomstig van een vrijwilliger van respectievelijk binnen en buiten het RIVM. Een mengmonster van urine van 52 proefpersonen (UR_GEM) en van 16 proefpersonen (UR_OAG) die deelnamen aan een pilot-studie (onderzoeksplan 96/LAC/529102/Pilot urine +bl).

2.3 Reagentia, Milli-Q water en hulpmiddelen

Toegepast werden de reagentia, het Milli-Q water, het controlemonster regenwater en de hulpmiddelen beschreven in [2] alsmede: het methylkwikchloride (CH_3HgCl) beschreven in het rapport: “De ontwikkeling en optimalisering van de bepalingmethode van kwik in regenwater met behulp van atomaire fluorescentie spectrometrie” [3].

2.4 Apparatuur

De metingen werden verricht met behulp van het AFS-analyse systeem van de firma PS Analytical Ltd.. De systeemonderdelen zijn beschreven in [2].

3 Methoden

3.1 Monstervoorbehandeling

3.1.1 Reconstitutie en voorbehandeling urine van Seronorm

De gevriesdroogde urine werd volgens de bijgeleverde gebruiksaanwijzing met 5,00 ml Milli-Q water in oplossing gebracht (reconstitutie). Om ook het kwik te meten dat mogelijkwijs aan de vatwand was geadsorbeerd werden de urines direct na de reconstitutie, in de vaatjes waarin zij in gevriesdroogde vorm werden aangeleverd, met broom en zoutzuur voorbehandeld.

Hiertoe werd aan de inhoud van een vaatje een zodanige hoeveelheid zoutzuur, broom en Milli-Q water toegevoegd dat in het vaatje 6,25 ml voorbehandelde en verdunde urines ontstond die 1,0 mmol Br_2/l en 0,6 mol HCl bevatte. Na 24 uur inwerken van het broom op de vatwand werd deze verdunning door het toevoegen van zoutzuur, broom en Milli-Q water nogmaals 1000-voudig verdund. Ook deze in totaal 1250-voudige verdunning bevatte 1,0 mmol Br_2/l en 0,6 mol HCl.

3.1.2 Voorbehandeling urines van proefpersonen

De urines van de proefpersonen werden met zodanige hoeveelheden zoutzuur, broom en Milli-Q water verdund dat 10-, 50- en 100-voudig verdunde urines ontstonden met 1,0; 2,0; 2,5 en 5,0 mmol Br_2/l en tevens 0,6 mol HCl. De mengmonsters werden samengesteld door gelijke volumina van de verdunde en voorbehandelde urinemonsters samen te voegen. Hierbij werden de urines waarin, bij de pilot-studie met de nog in ontwikkeling zijnde methode, kwikgehalten $>0,3 \mu\text{g Hg/l}$ urine zijn gemeten tot het mengmonster UR_GEM samengevoegd. De urines waarin kwikgehalten van $<0,3 \mu\text{g Hg/l}$ zijn gemeten werden tot het mengmonster UR_OAG samengevoegd.

3.2 Bepaling volledigheid van broomdestructie

De volledigheid van de destructie van urine door broom werd in een aantal gevallen kwantitatief bepaald met terugvindingsexperimenten. Hierbij werden de terugvindingspercentages bepaald van bekende hoeveelheden kwik die voorafgaand aan de voorbehandeling met broom in de vorm van (an-)organisch kwik aan een urine werden toegevoegd. Bij alle onderzochte urines werd de mate van volledigheid van de destructie tevens kwalitatief vastgesteld door de hoeveelheid broom die 24 uur na voorbehandeling in de urine aanwezig was visueel te schatten. Daartoe werd de intensiteit van de kleur van de voorbehandelde en 10-voudig verdunde urine visueel vergeleken met de kleurintensiteit van dezelfde urine die even sterk was verdund en niet werd voorbehandeld. Bij de sterker verdunde urines vond de schatting van de overmaat plaats door vergelijking met een oplossing van blanco chemicaliën met gelijke concentraties van broom en zoutzuur. De inwerking van het broom op de voorbehandelde urine vond steeds gedurende 24 uur bij daglicht en kamertemperatuur plaats.

3.3 Meetmethode

De metingen van urine zijn, zoals bij de gehaltebepaling van kwik in regenwater, met behulp van atomaire fluorescentie spectrometrie (AFS) uitgevoerd [2,3]. De meetmethode is hierna in het kort weergegeven.

In een analyseportie wordt kwik in zoutzuur milieu met 0,6 mol HCl bij een broomconcentratie van 1,0 mmol Br₂/l ontsloten waarna de overmaat broom met hydroxylammoniumchloride wordt weggenomen. In de resulterende oplossing wordt het ionogene kwik met tin(II)chloride tot metallisch kwik gereduceerd. Het metallisch kwik wordt met een argonstroom in een gas-vloeistofscheider uit de oplossing gedreven en naar het detectiesysteem geleid waar de fluorescentie bij 253,7 nm wordt gemeten. De oppervlakte van het fluorescentiesignaal wordt als maat genomen voor de hoeveelheid kwik in de argonstroom. Omdat er commercieel geen gecertificeerde referentie-urine verkrijgbaar was met een kwikgehalte op het niveau van de indicatieve normaalwaarden van <0,5 - 10 µg Hg/l werd voor de kwaliteitsborging van de metingen volgens [2] gebruik gemaakt van een controlemonster regenwater.

Bij de optimalisering en validatie zijn urines gemeten die met een hogere broomconcentratie werden voorbehandeld dan de in [2] voorgeschreven concentratie van 1,0 mmol Br₂/l. Bij deze metingen werd de broomconcentratie van de kalibratiestandaarden en het controlemonster regenwater alsmede de toe te voegen hoeveelheid hydroxylammoniumchloride aan de hogere broomconcentratie aangepast.

3.4 Bepaling van prestatiekenmerken

De prestatiekenmerken van de geoptimaliseerde methode werden vastgesteld met mengmonsters van de urines die bij de pilot-studie werden aangeboden. Voor de bepaling van de aantoonbaarheidsgrens werd gebruik gemaakt van het mengmonster UR_OAG. De herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid en de terugvinding werden vastgesteld met het mengmonster UR_GEM. De aantoonbaarheidsgrens is gedefinieerd en berekend als driemaal de standaarddeviatie van het signaal gedeeld door de helling van de kalibratielijjn. De herhaalbaarheid (r) werd berekend middels $r = 2 s_r \sqrt{2}$, waarbij s_r de residuële standaarddeviatie van de verkregen meetresultaten voorstelt. De reproduceerbaarheid (R) werd berekend uit $R = 2 s_R \sqrt{2}$. Hierbij is s_R de reproduceerbaarheidsstandaardafwijking die met het mengmonster op 4 verschillende meetdagen werd gevonden. De terugvinding van kwik uit (an-)organisch materiaal werd bepaald na toevoeging van bekende hoeveelheden van HgCl₂ en van CH₃HgCl aan afzonderlijke porties mengmonster urine. Uit de meetwaarden van deze porties en van porties zonder toevoeging werd de teruggevonden hoeveelheid kwik berekend. De terugvinding is het quotiënt van deze teruggevonden hoeveelheid en de werkelijk toegevoegde hoeveelheid kwik en is uitgedrukt in percent.

4 Resultaten en discussie

4.1 Resultaten na voorbehandeling met 1,0 mmol Br₂/l

In Tabel 1 zijn de kwikgehalten vermeld die na de voorbehandeling met 1,0 mmol Br₂/l volgens [2] in de urine van Seronorm zijn gemeten. Deze urine met het relatief hoog kwikgehalte van 48 µg Hg/l werd, om overschrijding van de bovenste analysegrens van de methode [2] te voorkomen, 1250-voudig verdund.

Tabel 1 *Terugvindingspercentages van kwik uit Seronorm, trace elements urine*

Potnr. met gereconstitueerde urine	Gemeten gehalte (µg Hg/l)	Terugvinding (%)
2822	47,60	99,2
2822	46,83	97,6
2823	52,52	109,4
2823	52,38	109,1

De terugvindingspercentages van de kwikgehalten bedroegen 97,6% - 109,4% van de indicatieve waarde die Nycomed Pharma als 48 µg Hg/l specificceert. Hieruit en uit de geel-bruine kleur van de overmaat broom die 24 uur na de voorbehandeling werd waargenomen werd geconstateerd dat de destructie van de 1250-voudig verdunde urine volledig was.

Een ander, met 1,0 mmol Br₂/l, voorbehandelde urine (UR_CMB) die 2 µg Hg/l bevatte en 100-voudig werd verdund bleek 24 uur na voorbehandeling eveneens geel-bruin gekleurd.

Een broomconcentratie van 1,0 mmol/l is bij een 100- tot 1250-voudige verdunning van voorbehandelde urine voldoende om urine volledig te destrueren.

Bij de metingen werden met het controlemonster regenwater terugvindingspercentages van kwik van (97,2% - 108,3%) gevonden. Op grond van deze resultaten werd aangenomen dat de methode “ bepaling van kwik in regenwater” geschikt was om zowel kwikgehalten van 2-48 µg Hg/l urine te meten als om het in [1] beschreven conserverings-onderzoek van urine uit te

voeren.

Verder werd onderzocht of de methode [2] eveneens geschikt was voor het meten van de kwikgehalten $<0,5 \mu\text{g Hg/l}$ die als ondergrens van de indicatieve normaalwaarde ($<0,5-10 \mu\text{g Hg/l}$) in de literatuur [5,6,7] wordt genoemd. Om deze lage gehalten te kunnen meten is het nodig om het monster urine na voorbehandeling minder dan 100-voudig te verdunnen.

Omdat de concentratie van de om te zetten verbindingen bij een minder sterke verdunning toeneemt werd met een 10-voudig verdunde urine met een lager kwikgehalte (UR_HJ) onderzocht of een broomconcentratie van $1,0 \text{ mmol Br}_2/\text{l}$ eveneens toereikend was voor een volledige destructie. Hierbij bleek dat de van broom afkomstige geelbruine kleur binnen enkele uren na de voorbehandeling volledig was verdwenen. De toegepaste methode“ bepaling van kwik in regenwater” is dus niet geschikt voor de bepaling van lage kwik gehalten in weinig verdunde urine. Omdat voor een volledige omzetting de broomconcentratie in verhouding tot de concentratie van de om te zetten (kwikhoudende) verbindingen te laag is zullen in deze urines waarschijnlijk te lage kwikgehalten worden gemeten. De methode werd geoptimaliseerd door deze verhouding te verhogen. Daarbij zijn vervolggexperimenten uitgevoerd met urines die $2,0$; $2,5$ en $5,0 \text{ mmol Br}_2/\text{l}$ bevatten en werden de urines om een voldoende lage aantoonbaarheids grens te bereiken niet sterker dan 50-voudig verdund.

4.2 Resultaten na voorbehandeling met 2,0; 2,5 en 5,0 mmol Br₂/l

Er bleek 24 uur na de voorbehandeling met $2,0$; $2,5$ en $5,0 \text{ mmol Br}_2/\text{l}$ geen ontkleuring van de urines te zijn opgetreden wanneer deze 10- en 50-voudig waren verdund. Bij deze broomconcentraties en verdunningsfactoren was er in tegenstelling tot de 10-voudig verdunde urine die met $1,0 \text{ mmol Br}_2/\text{l}$ werd voorbehandeld na 24 uur nog steeds overmaat broom aanwezig, zie ook Tabel 2. Dat de destructie van urine na een voorbehandeling met $2,0$ en $2,5 \text{ mmol Br}_2/\text{l}$ volledig was bleek eveneens uit de juiste terugvinding van het kwik dat in de vorm van zowel anorganisch als organisch gebonden kwik aan deze urine werd toegevoegd, zie ook Tabel 2.

Tabel 2 *Resultaten verkregen met urines bij diverse broomconcentraties en verdunningsfactoren*

Soort urine	Broomconc. (mmol Br ₂ /l)	Verdunning	Overmaat broom	Helling kalibratielij	Hg terugvinding uit additie	
				(voldoen aan SOP/LAC/M316 [2])	Hg(II) (%)	CH ₃ HgCl (%)
Seronorm	1,0	1250	ja	ja	zie	tabel 1
UR-CMB	1,0	100	ja	ja	-	-
UR-HJ	1,0	10	nee	ja	-	-
UR-HJ	2,0	10	ja	ja	102,4	95,2
UR-HJ	5,0	10	ja	nee (28% lager)	-	-
UR-GEM	2,5	50	ja	ja	101,4	97,1

Indien een broomconcentratie van 5,0 mmol/l wordt gebruikt dan is een analyses conform de “bepaling van kwik in regenwater” niet meer mogelijk. De helling van de kalibratielij verkregen met kalibratiestandaarden die evenals de voorbehandelde urine 5,0 mmol Br₂/l bevatten bleek gemiddeld 28% lager dan het criterium voor de helling dat in [2] is voorgescreven zodat de met deze kalibratielij verkregen meetresultaten werden afgekeurd. Bij lagere broomconcentraties (2,0 en 2,5 mmol/l) trad het verschijnsel van verminderde gevoeligheid niet op. De kalibratiestandaarden en de voorbehandelde urines dienen derhalve 2,0 mmol Br₂/l of 2,5 mmol Br₂/l te bevatten. Bij deze broomconcentraties werden bij de metingen van het controle-monster regenwater terugvindingspercentages van kwik van 96,8% - 108,7% gevonden. Hieruit kan worden geconcludeerd dat het functioneren van de AFS-apparatuur tijdens de metingen van de monsters urine die met deze broomconcentraties werden voorbehandeld op voldoende wijze wordt geborgd.

Bij een voorbehandeling met 2,0 mmol Br₂/l en een 10-voudige verdunning van een urine is verhoudingsgewijs minder broom beschikbaar om (kwikhoudende) verbindingen om te zetten dan wanneer dezelfde urine met 2,5 mmol Br₂/l wordt voorbehandeld en 50-voudig wordt

verdund. Om deze reden en omdat ook bij een 50-voudige verdunning van urine een lagere aantoonbaarheidsgrens dan $0,5 \mu\text{g Hg/l}$ wordt bereikt is de methode, waarbij gebruikt wordt gemaakt van een 50-voudige verdunning en een broomconcentratie van $2,5 \text{ mmol/l}$, als optimaal te beschouwen.

4.3 Prestatiekenmerken van de geoptimaliseerde methode

Voor de methode, waarbij gebruikt wordt gemaakt van een 50-voudige verdunning en een broomconcentratie van $2,5 \text{ mmol/l}$, zijn de hieronder genoemde prestatiekenmerken vastgesteld. Hierbij dient opgemerkt te worden dat de invloed van de monstervoorbehandeling, verdunnen, aanzuren en broom toevoegen, buiten beschouwing wordt gelaten daar de mengmonsters deze voorbehandeling al hadden ondergaan. Hierdoor kan er een te positief beeld worden verkregen van de vast te stellen prestatiekenmerken.

De aantoonbaarheidsgrens ($3 s$) van de geoptimaliseerde meetmethode werd vastgesteld in urine mengmonster UR-OAG met een concentratie van $0,34 \mu\text{g Hg/l}$ en bedraagt $0,08 \mu\text{g Hg/l}$ urine. De herhaalbaarheid ($r = 2 s_r \sqrt{2}$) op een meetniveau van $3,44 \mu\text{g Hg/l}$ bedraagt $0,07 \mu\text{g Hg/l}$. De reproduceerbaarheid ($r = 2 s_R \sqrt{2}$) van de methode op een meetniveau van $3,44 \mu\text{g Hg/l}$ urine bedraagt $0,27 \mu\text{g Hg/l}$. De additie, van zowel anorganisch gebonden kwik als ook organisch gebonden kwik, wordt kwantitatief teruggevonden.

De lineariteit werd niet getoetst daar het meetprincipe identiek als bij de “ bepaling van kwik in regenwater”. Bij deze methode werd vastgesteld dat niet-lineariteit verwaarloosbaar is [3]. Het terugvindingspercentage van anorganisch gebonden kwik dat als ionogeen Hg(II) aan het mengmonster van urine (UR_GEM) werd toegevoegd bedroeg $101,4\%$. Organisch gebonden kwik, dat in de vorm van methylkwikchloride aan dit mengmonster werd toegevoegd, werd voor $97,1\%$ teruggevonden.

Uit deze prestatiekenmerken blijkt dat de geoptimaliseerde methode geschikt is om op het niveau van de indicatieve normaalwaarden kwikgehalten van urines te meten die in het kader van de studie naar de blootstelling van de bevolking aan milieucontaminanten worden aangeboden.

4.4 Toepasbaarheid van de geoptimaliseerde methode

In de praktijk komen urines voor waarvan de samenstelling sterk afwijkt van de samenstelling van het beperkt aantal urines waarmee de methode werd geoptimaliseerd. Wanneer binnen 24 uur na voorbehandeling inclusief verdunning blijkt dat de van broom afkomstige bruin-gele kleur is verdwenen dient de voorbehandeling met 2,5 mmol Br₂/l te worden herhaald en de urine sterker dan 50-voudig te worden verdund. Door de extra verdunning zal de aantoonbaarheidsgrens toenemen.

In de praktijkmonsters, die bij de definitieve studie (onderzoeksplan 97/LAC/529102/urine + bloed/) werden aangeboden, bleek ontkleuring bij minder dan 10% van de urine (n=300) op te treden.

5 Conclusies

- De methode voor de gehaltebepaling van kwik in regenwater is geschikt om in urine relatief hoge kwikgehalten van 2 - 48 $\mu\text{g Hg/l}$ urine te meten. Urine met deze kwikgehalten wordt bij deze methode zo sterk verdund (100- tot 1250-voudig) dat een éénmalige voorbehandeling van de voorgeschreven broomconcentratie van 1,0 mmol Br_2/l voldoende is om de urine volledig te destrueren. De methode is eveneens geschikt om bij het conserveringsonderzoek de houdbaarheid van urine c.q. de veranderingen van kwikgehalten tijdens het transport en de opslag van monsters urine te onderzoeken.
- De regenwatermethode is niet geschikt voor het meten van kwikgehalten in urine op het laagst aangegeven niveau van de indicatieve normaalwaarden ($<0,5 - 10 \mu\text{g Hg/l}$). Dit is wel het geval wanneer urine volgens de hier geoptimaliseerde methode met 2,5 mmol Br_2/l wordt voorbehandeld en initieel 50-voudig wordt verdund.
- Uit de prestatiekenmerken blijkt dat de geoptimaliseerde methode geschikt is om kwikgehalten in urinemonsters vanaf 0,08 $\mu\text{g Hg/l}$ te meten die in het kader van de studie naar de blootstelling van de bevolking aan milieucontaminanten worden aangeboden. De herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid op een niveau van 3,44 $\mu\text{g Hg/l}$ bedragen resp. 0,07 en 0,27 $\mu\text{g Hg/l}$.
- Hoewel bij een 50-voudige verdunning van urine de broomconcentratie van 2,5 mmol Br_2/l in de meeste gevallen toereikend is om de urine volledig te destrueren blijken er urine voor te komen waarbij de voorbehandeling volgens de geoptimaliseerde methode moet worden herhaald en sterker moeten worden verdund. Dit dient te geschieden wanneer binnen 24 uur na een voorhandeling en verdunning volgens de geoptimaliseerde methode blijkt dat de van broom afkomstige geelbruine kleur is verdwenen.

Literatuur

- 1 Loon J.W. van, Bom C.M., Heerde E. van, Ooik A. van en Ritsema R.; Arseen, cadmium en kwik in urine: monsteropslag en houdbaarheid. RIVM rapport nr.529102 006 (1997).
- 2 SOPnr.: LAC/M316. De bepaling van het gehalte van kwik in regenwater met behulp van atomaire fluorescentiespectro(foto-)metrie (AFS).
- 3 Bom C.M. en Ritsema R. De ontwikkeling en optimalisering van de bepalingsmethode van kwik in regenwater met behulp van atomaire fluorescentie spectrometrie (AFS). RIVM rapport nr. 502501 039 (1996).
- 4 Subramanian K.S.; Biological Trace Element Research 49 (1995) 187.
- 5 Herber R.F.M., Stoepler M. (eds); "Trace element analysis in biological specimens". Techniques and instrumentation in analytical chemistry. Volume 15, Elsevier, Amsterdam (1994).
- 6 Cornelis R., Heinzow B., Herber R.F.M., Molin Christensen J., Paulsen O.M., Sabbioni E., Templeton D.M., Thomassen Y., Vahter M. , Vesterberg O.; Pure & Appl Chem 67 (1995) 1575.
- 7 McKenzie H.A., Smythe L.E.; "Quantitative trace analysis of biological materials". Elsevier, Amsterdam (1988).