

Inleiding

Deze beschrijving is tot stand gekomen op basis van een evaluatie van de methode zoals die eerder was vastgelegd in bijlage 1 'Beschrijving uitvoering van de kookproef in detail' van het rapport KWR 04.055 'Validatie nieuwe kookproef kalkafzetting' van september 2004. Die evaluatie is uitgevoerd met een werkgroep met enkele betrokkenen uit de drinkwatersector:

- Leo Keltjens (Aqualab Zuid);
- Jantinus Bruins (Waterlaboratorium Noord);
- Jeffrey de Leeuw (Het Waterlaboratorium);
- Bernard Bajema (Vitens Laboratorium).

Uitgangspunten

- De kookplaat die wordt gebruikt, moet worden voorverwarmd en moet de warmte goed verdelen.
- De calciumbepalingen in het navolgende werkvoorschrift kunnen titrimetrisch worden uitgevoerd of via ICP-MS. Er wordt op gewezen dat de toepassing van ICP-MS tot een grotere spreiding in de meetresultaten leidt. Randvoorwaarde is een reproduceerbare calciumbepaling. Het is niet noodzakelijk de verschillende monsters in één meetserie mee te nemen, maar het analyseren in één meetserie leidt wel tot een kleinere spreiding in de meetresultaten.
- Waar van toepassing worden steeds dezelfde volumina gehanteerd om eventuele pH-effecten te voorkomen.
- De toestand van het glaswerk dat bij de kookproef wordt gebruikt, is een belangrijk punt van aandacht. Als het glaswerk dof wordt, is er sprake van meer verlies aan calcium. De aanbeveling wordt daarom gedaan om voor de kookproef daarvoor gereserveerd ongeslepen glaswerk te gebruiken. Dat glaswerk wordt vooraf gespoeld met ten minste 0,1 M zoutzuur en nagespoeld met Milli-Q-water.
- Er dient gebruik te worden gemaakt van nauwhals erlenmeyers om daarmee de verdamping van water zo veel mogelijk te beperken.
Opmerking: Het gebruik van wijdhals erlenmeyers is mogelijk als daarvoor een correctiefactor (zie laatste bullet van het onderdeel '**Werkvoorschrift**') bekend is. Die correctiefactor dient experimenteel te worden vastgesteld.
- De tijdsduur van het verwarmen tot aan het koken en van het koken zelf zijn van invloed op de resultaten. De precieze invloed is echter nooit onderzocht. Op het moment van koken moeten kookbellen van dampbellen kunnen worden onderscheiden.
- De houdbaarheid van watermonsters voor de parameter calcium bedraagt 1 maand in een aangezuurd milieu, dat wil zeggen $\text{pH} \leq 2$.
- De toe te passen membraanfilters dienen afkomstig te zijn van de firma GE Healthcare¹ (producent) en zijn te bestellen via de firma Boom in Meppel.

Werkvoorschrift

De kookproef wordt als volgt uitgevoerd.

- Neem een monster van 2 liter.
- Filtreer een deelmonster van circa 750 ml over een 0,05 μm membraanfilter onder een druk van circa 250 kPa = 2,5 bar.
Opmerking: Bij sommige laboratoria wordt het filtreren van het ruwe water nagelaten, omdat is gebleken dat er nooit sprake was van verschillen tussen het wel en niet gefiltreerde water. Vooral bij een hoge hardheid worden er echter verschillen gevonden. Bij een lage hardheid zijn de verschillen gering.
- Bepaal de calciumconcentratie voor en na het filtreren over dit membraanfilter.

¹ Eerder waren dat de firma's Schleicher & Schuell respectievelijk Whatman.

KWR

- Plaats in iedere erlenmeyer een kookstaafje om kookvertraging te voorkomen.
- Breng 250 ml van zowel het gefiltreerde als het ongefiltreerde water in afzonderlijke erlenmeyers in 20 minuten aan de kook.
Opmerking: Het koken van een gefiltreerd en een ongefiltreerd monster vindt in duplo plaats. Dit wordt aanbevolen om achteraf onverklaarbare uitschieters van unieke monsters te vermijden.
- Laat de monsters 5 minuten koken.
- Noteer de tijd die verstrijkt tot het water kookt.
- Noteer het moment waarop tijdens het verwarmen zichtbare troebeling optreedt.
- Koel beide monsters af tot kamertemperatuur.
Opmerking: Koelen met een koudwaterbad of met stromend koud water versnelt een en ander. Doorgaans plaatsen alle drinkwaterlaboratoria het gekookte monster in koud water, maar er bestaat qua eindresultaat geen verschil tussen snel en langzaam afkoelen.
- Filtreer de monsters afzonderlijk over een 0,45 µm membraanfilter.
- Bepaal de calciumconcentratie van de monsters.
Opmerking: De gefiltreerde en ongefiltreerde monsters worden in duplo geanalyseerd.
- De kalkafzetting en/of het effect van microkristallen wordt/worden berekend volgens de hieronder opgenomen wijze (zie 'Berekeningen').
- Rapporteer de waarnemingen.
- Indien gewenst, meet dan de pH voor en na filtratie, en voor en na koken.
- Maak de filtratie-unit na het filtreren van de afgekoelde gekookte monsters schoon in verband met kalkafzetting op de binnenwand. Dit schoonmaken kan met een vochtige tissue.

Berekeningen

Bereken de kalkafzetting als volgt:

$$PACC_k = \left[\left(\frac{WM1 + WM2}{2} \right) - \left(\frac{WMG1 + WMG2}{2} \right) * F \right] * \frac{1}{M}$$

waarin:

- WM = concentratie calcium in WaterMonster (mg/L);
 - WMG = concentratie calcium in WaterMonster Gekookt (mg/L);
 - F = correctiefactor voor verdamping: voor nauwhals erlenmeyers = 0,95;
 - M = molmassa calcium = 40,1 (g/mol);
 - PACC_k = in de Praktijk Afgezette CalciumCarbonaat, bepaald via de kookproef (mmol Ca/L).
- De 1 en 2 die zijn gekoppeld aan 'WM' en 'WMG' betreffen de beide bepalingen van de duplo.

Bereken het effect van microkristallen als volgt:

$$PACC_{mu} = \left[\left(\frac{WMFG1 + WMFG2}{2} \right) - \left(\frac{WMG1 + WMG2}{2} \right) \right] * \frac{F}{M}$$

waarin:

- WMFG = concentratie calcium in WaterMonster gefiltreerd Gekookt (mg/L);
 - WMG = concentratie calcium in WaterMonster Gekookt (mg/L);
 - F = correctiefactor voor verdamping: voor nauwhals erlenmeyers = 0,95;
 - M = molmassa calcium = 40,1 (g/mol);
 - PACC_{mu} = in de Praktijk Afgezette CalciumCarbonaat, bepaald via de kookproef (mmol Ca/L) en dan specifiek de microkristallen in verband met kalkafzetting in warmwatertoestellen.
- De 1 en 2 die zijn gekoppeld aan 'WMFG' en 'WMG' betreffen de beide bepalingen van de duplo.