

GESLOTEN EN SEMI-OPEN MICROGOLFOVEN DESTRUCTIEMETHODE MET SALPETERZUUR, ZOUTZUUR EN WATERSTOFFLUORIDE

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure AAC/2/II/A.3 van mei 1996 met 3 ontsluitingsmethoden.

Deze methode beschrijft de ontsluitingsprocedure met behulp van een microgolfovensysteem. Zij kan worden toegepast voor ontsluiting van slib, bodem, vliegias, korrelas, afvalstoffen, metaalslakken, filters beladen met stof of vliegias.

Bij de destructie worden de metalen vrijgezet en omgezet in oplosbare zouten zodat zij aansluitend gemeten kunnen worden met inductief gekoppeld plasma atoom emissie spectrometrie (ICP-AES), vlam atomaire absorptie spectrometrie (AAS), atomaire fluorescentie spectrometrie of andere meetmethoden.

De metaalgehalten in het destryaat kunnen in vele gevallen als totaalgehalten beschouwd worden. Toch dient voor ieder monstertype en voor ieder element het destructierendement bepaald te worden door destructie van referentiematerialen.

2 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

- Bij de destructie wordt gebruik gemaakt van waterstoffluoride. Het gebruik van glaswerk bij de destructie en het meetproces is dan ook uit den boze.
- De reagentia die worden gebruikt zijn zeer corrosief. Bovendien worden zij toegepast bij hoge temperatuur en drukken. De nodige voorzorgsmaatregelen dienen te worden genomen (zie punt 9 Veiligheid)
- Tijdens de monsterbehandeling en ontsluiting dienen speciale voorzorgen genomen te worden om contaminatie te voorkomen.
 - Monstervoorbereiding (drogen en malen) brengt de kans op contaminatie met zich mee door contact met de omgeving. Door opwarmen kunnen vluchtige componenten verloren gaan.
 - Er worden enkel reagentia van een hoge zuiverheidsgraad gebruikt. In ieder geval wordt er ook altijd een blancodestructie uitgevoerd.
 - De gebruikte monstercontainer kan een bron van fouten zijn. Zo kan glas monsters contamineren voor B, Na, ...
 - Bij aanwezigheid van vluchtige componenten is het belangrijk het monster voor destructie niet te verwarmen. Vluchtige reactieproducten mogen tijdens de destructie niet ontsnappen. (gebruik van reflux, gesloten recipiënten voldoende laten afkoelen alvorens te openen). Bij het semi-open systeem kan de reflux de vluchtige reactieproducten soms ontoereikend condenseren zodat verliezen optreden voor sommige elementen.
 - Bij gebruik van deze destructiemethode kan een deel van het monster onoplosbaar blijven of kunnen er onoplosbare zouten gevormd worden. Indien vereist kan het residu na filtratie verder geanalyseerd worden.
 - De destructierecipiënten dienen zuiver te zijn (zie reiniging van het materiaal)

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- Gesloten systeem:
 - microgolfoven met een programmeerbaar vermogen van 600 tot 1000 W en toebehoren ontworpen voor zure destructies.
 - Er moet een voorziening zijn voor het afzuigen van zure dampen.
 - Het toestel moet zo gebouwd zijn dat in geval van lekken of explosie de veiligheid van de operator gegarandeerd is.
 - De destructierecipiënten dienen inert te zijn en bestand tegen de gebruikte zuren. Ze moeten voorzien zijn van een overdruksysteem. Zij moeten een overdruk van minstens 8 bar kunnen verdragen.
- Semi-open systeem:
 - microgolfoven met programmeerbaar vermogen van 200 tot 300 W ontworpen voor zure destructies.
 - Er moet een afzuiging voorzien zijn zodat gasen die tijdens de destructie vrijkomen efficiënt afgevoerd kunnen worden.
 - Ontsluitingsrecipiënten in teflon met koelers
- Analytische balans
- Pipetten
- Plastic kolven
- filtreersysteem in plastic
- membraanfilters 0.45 µm
- plastic trechter

4 REAGENTIA

De gebruikte reagentia zijn van een hoge zuiverheidsgraad om de blancobijdrage beperkt te houden.

- zoutzuur(rokend), HCl 37% d=1.19
- waterstoffluoride, HF 40% d=1.13
- salpeterzuur, HNO₃ 65 % d=1.40
- salpeterzuur, HNO₃ extra pure 65 % d=1.40(reiniging materiaal)
- Boorzuur, (vast), H₃BO₃, Suprapur in een 4%(m/v) oplossing.
Deze oplossing wordt gebruikt om de resten HF te neutraliseren, ze mag niet worden toegevoegd indien men B wenst te meten op het resulterende destrukaat.
Voor 2 liter oplossing wordt 80 g boorzuur in oplossing gebracht.
- Milli-Q 185 water of gelijkwaardig

5 REINIGING VAN HET MATERIAAL

- De maatkolven worden voor ieder gebruik uitgespoeld met salpeterzuur ultra pure en vervolgens met Milli-Q 185.

- In deze ontsluitingmethode worden enkel plastic kolven gebruikt omdat er met waterstoffluoride wordt gewerkt. Zij worden na ieder gebruik gespoeld met een weinig salpeterzuur extra pure en daarna verscheidene malen met Milli-Q water.
- De filterinstallatie wordt na ieder gebruik zorgvuldig gespoeld met geconcentreerd salpeterzuur extra pure en dit onder aanzuiging met een vacuümpomp. Daarna wordt er zorgvuldig nagespoeld met Milli-Q water.
- Recipiënten voor het semi-open systeem
De ontsluitingsrecipiënten en hun koelers worden gereinigd door ze te onderwerpen aan een reinigingsprogramma. Tijdens dit programma wordt er 20ml geconcentreerd salpeterzuur door het toestel in de ontsluitingsrecipiënten gebracht en worden ze gedurende 10 min bij 40% (100W) van het vermogen van de microgolf verwarmd. Na afkoelen worden zij zorgvuldig nagespoeld met Milli-Q 185 water en worden ze gedroogd. Indien de recipiënten zeer sterk verontreinigd zijn worden ze eerst in de afwasmachine gekuist alvorens het bovenstaand reinigingsprogramma toe te passen.
- Recipiënten voor het gesloten systeem
De ontsluitingsrecipiënten en hun deksel worden gereinigd door ze te vullen met enkele ml geconcentreerd salpeterzuur extra pure en ze in de microgolfoven te plaatsen. Ze ondergaan hetzelfde ovenprogramma dat later voor de monsterdestructie zal gebruikt worden. Na afkoelen worden zij zorgvuldig nagespoeld met Milli-Q 185 water en worden ze gedroogd.

6 WERKWIJZE

6.1 Monstervoorbereiding

De hoeveelheid monster die gedestruëerd wordt, wordt zodanig gekozen dat ze representatief is voor het gehele monster en ze in overeenstemming is met de specificaties van de destructie-eenheid.

Aangezien voor destructie slechts kleine hoeveelheden monster vereist zijn, dient de nodige voorzorg genomen te worden om een representatief deelmonster te nemen van het geheel. Hiertoe dient meestal gedroogd te worden, gevolgd door verkleinen en homogeniseren.

Bij destructie van bodem of aanverwanten, wordt gedroogd bij 105°C tot constant gewicht. Vervolgens wordt gemalen.

Monsters die voldoende homogeen zijn of beladen filters, worden niet gedroogd en gemalen.

6.2 Werkwijze voor gesloten recipiënten

- Voor iedere reeks monsterontsluitingen dient er een procedureblanco te worden meegenomen. Die bevat enkel de reagentia en doorloopt dezelfde procedure als de monsters. Deze blanco geeft de mogelijkheid om te corrigeren voor de metaalbijdrage van de reagentia, de recipiënten, ...
- Binnen 1 reeks ontsluitingen mag maar 1 monstertype en maar 1 reactiemengsel worden gebruikt om te zorgen voor identieke reactie-omstandigheden.
- Naargelang de specificaties van het toestel wordt 0.2 tot 0.5 g van het monster in bewerking genomen.
- Weeg 0.5 g van het monster tot op 0.1 mg nauwkeurig, in het teflon ontsluitingsrecipiënt

- Voeg 250 µl Indium- en Rhodiumstandaard toe. De eindconcentratie van In en Rh dient 2.5 mg/l te zijn.
- Voeg daarna 6 ml HCl, 2 ml HNO₃ en 2 ml HF toe aan de monsters. Indien er zich een hevige reactie voordoet bij toevoegen van de zuren, laat men de reactie eerst uitwerken.
- Sluit de recipiënten af.
- Plaats de recipiënten met hun beschermingsmantels in de carrousel. Plaats de carrousel in de microgolfoven en start onderstaand ontsluitingsprogramma:

| STAP 1 | |
|--|--------------|
| 6 ml HCl, 2 ml HNO ₃ en 2 ml HF | |
| Tijd (min) | Vermogen (W) |
| 2 | 250 |
| 2 | 0 |
| 5 | 250 |
| 5 | 400 |
| 5 | 500 |

| STAP 2 | |
|--|--------------|
| 22 ml 4 % (m/v) H ₃ BO ₃ | |
| Tijd (min) | Vermogen (W) |
| 3 | 300 |

- Dit programma gaat ervan uit dat er 6 plaatsen zijn in de carrousel. Voor andere aantallen moet het programma aangepast worden volgens de specificaties van de fabrikant.
- Nadat stap 1 van het programma beëindigd is laat men de recipiënten afkoelen
- Open voorzichtig de recipiënten en laat eventuele gassen voorzichtig ontsnappen in een trekkast.
- Voeg vervolgens 22 ml van de 4 % m/v boorzuoroplossing toe en sluit de recipiënten terug af.
- Verwarm de monsters nogmaals door ze gedurende 3 minuten bij 300 Watt in microgolfoven te plaatsen.
- Nadat het programma beëindigd is laat men de recipiënten voldoende afkoelen
- Open voorzichtig de recipiënten en laat eventuele gassen voorzichtig ontsnappen in een trekkast.
- Spoel vervolgens het deksel af in de recipiënt en breng het monster over in een plastic maatkolfje van 100 ml met behulp van een plastic trechter. Deze handeling dient kwantitatief te gebeuren zodat er geen verliezen aan materiaal optreden. Spoel de inhoud van de recipiënten na met een weinig Milli-Q 185 water en leng aan tot de maatstreep.

Opmerking :

- Indien het destruaat nog deeltjes bevat die kunnen storen op de meting (verstopping van de verstuivers) dan moet het destruaat eerst gefiltreerd worden alvorens aan te lengen. De inhoud van het ontsluitingsrecipiënt wordt dan eerst verdund met een weinig Milli-Q 185 water alvorens op de membraanfilter te brengen.
- Indien boor bepaald dient te worden in het destruaat mag geen boorzuur toegevoegd worden.

- Indien het monster een hoog gehalte aan Si bevat i.e. $\pm 30\%$, kan er gelvorming in het monster optreden bij de destructie omwille van een tekort aan de hoeveelheid HF. Deze gelvorming kan vermeden worden op 2 manieren:
 - ✓ De hoeveelheid monster kan gereduceerd worden, resulterend in een verhoging van de detectielimieten
 - ✓ Het gehalte aan HF kan verdubbeld worden van 2 ml naar 4 ml. De hoeveelheid boorzuur dient eveneens verhoogd te worden van 22 ml naar 44 ml om de overmaat aan HF te kunnen neutraliseren.

6.3 Werkwijze voor open recipiënten

- Voor iedere reeks monsterontsluitingen dient er een procedureblanco te worden meegenomen. Die bevat enkel de reagentia en doorloopt dezelfde procedure als de monsters. Deze blanco geeft de mogelijkheid om te corrigeren voor de metaalbijdrage van de reagentia, de recipiënten, ...
- Naargelang de specificaties van het toestel wordt 0.2 tot 1 g van het monster in bewerking genomen.
- Weeg 0.5g tot op 0.1 mg nauwkeurig afgewogen monster in het teflon ontsluitingsrecipiënt. Aangezien meestal niet rechtstreeks in het recipiënt kan afgewogen worden, weegt men af in een weegschuitje. De inhoud hiervan wordt overgebracht in het ontsluitingsrecipiënt. Hierna weegt men het schuitje opnieuw. De hoeveelheid overgebracht monster is dan gelijk aan het verschil tussen beide wegingen.
- Voeg vervolgens 250µl van de Indium en Rhodium standaard toe (eindconcentratie dient 2.5 mg/l te zijn) en plaats de refluxkoeler op de recipiënten.
- Plaats de recipiënten in het semi-open microgolfoven ontsluitingssysteem.
- Start volgend programma voor iedere positie in de ontsluitingsmodule.

| Stap | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------|-------|------------------|--------|------------------|------------------|-------|-----------------------------------|
| Reagens | HCl | HNO ₃ | HF | HNO ₃ | HNO ₃ | HCl | H ₃ BO ₃ 4% |
| Toevoegselheid | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Volume | 3 ml | 1 ml | 5 ml | 5 ml | 5 ml | 5 ml | 40 ml |
| Tijd | 0 min | 0 min | 10 min | 5 min | 5 min | 5 min | 5 min |
| Vermogen | 0 W | 0 W | 70 W | 70 W | 70 W | 70 W | 70 W |

- Nadat het programma beëindigd is laat men de recipiënten voldoende afkoelen.
- Daarna worden de monsters overgebracht in een plastic maatkolfje van 100 ml gebruikmakend van een plastic trechter. Deze handeling dient kwantitatief te gebeuren zodat er geen verlies aan materiaal optreedt. Spoel de inhoud van de recipiënten na met een weinig Milli-Q 180 water en leng aan tot de maatstreep.

Opmerking:

Indien het destruaat nog deeltjes bevat die kunnen storen bij de meting (verstopping van de verstuivers) dan moet het destruaat gefiltreerd worden alvorens aan te lengen. De inhoud van het ontsluitingsrecipiënt wordt dan eerst verdund met een weinig Milli-Q 180 water alvorens op de membraanfilter te brengen.

7 KWALITEITSCONTROLE

- Bij elke serie monsterontsluitingen wordt een blanco bepaling uitgevoerd.
- Op regelmatige tijdstippen wordt een (gecertificeerd) referentiemateriaal ontsloten waarvan de matrixsamenstelling gelijkaardig is met die van de te analyseren monsters.
- Bij ieder monster worden de interne standaarden Indium en Rhodium toegevoegd om een controle te hebben op het ontsluitingsproces.

8 METHODEKARAKTERISTIEKEN

De accuraatheid van de beschreven methode, de reproduceerbaarheid en het ontsluitingsrendement worden aangetoond aan de hand van meetgegevens bekomen na analyse van meerdere gecertificeerd referentiematerialen. Hierbij werden diverse matrixtypes geanalyseerd (bodem, vliegias, sediment, slib enz.) na toepassen van verscheiden destructietechnieken (reflux, microgolfoven) en gebruik van variërende zuurmengsels.

Het hierboven beschreven analyseprocédé laat metaalbepalingen toe in een grote verscheidenheid aan matrixtypes . Bovendien worden deze metalen met een constant (reproduceerbaar) en hoog (juistheid) rendement teruggevonden.

9 VEILIGHEID

Mogelijk explosiegevaar bestaat bij de ontsluiting van monsters met een hoog gehalte aan gemakkelijke oxydeerbare, organische bestanddelen. Mogelijkheid van het overschuimen van monsters met een hoog gehalte aan gemakkelijk oxydeerbare, organische bestanddelen.

Salpeterzuur, HNO₃

R : 35

S : 223-26-27

- Corrosief
- Nooit water in zuur gieten, bij verdunnen altijd salpeterzuur in water gieten
- In donker glazen verpakking bewaren om ontbinding o.i.v. licht met vorming van nitreuze dampen te vermijden

Waterstofchloride, HCl

R : 34-37

S : 2-26

- Corrosief

Waterstoffluoride, HF

R : 26/27/28-35

S : 7/9-26-36/37-45

- Giftig
- Corrosief
- Tast glas en andere siliciumhoudende materialen aan !

10 REFERENTIES

- pr EN DRAFT(E) CEN/TC 292/WG 3 N 100 Mei 1998