

BEPALING VAN EXTRAHEERBARE ORGANISCHE HALOGEENVERBINDINGEN IN VASTE STOFFEN

1. DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure AAC/3/N van mei 1996.

De onderstaande procedure beschrijft een werkwijze voor de bepaling van het halogeengehalte afkomstig van met aceton/hexaan extraheerbare organohalogeenvverbindingen (EOX) in bodem, sediment, vaste afvalstoffen en slib, waarbij X staat voor de halogenen chloor, broom en jood.

Normwaarden voor deze parameter zijn opgenomen in Vlarea m.b.t. het hergebruik van afvalstoffen en in Vlarem m.b.t. de aanvaarding van afvalstoffen op stortplaatsen. Als indicatieve parameter is EOX ook opgenomen in het standaardanalysepakket van Vlarebo.

2. PRINCIPE

De organisch gebonden halogenen worden met een mengsel aceton/n-hexaan uit het bodem-sediment-, slib- of afvalstoffenstaal geëxtraheerd met behulp van een versnelde solvent extractie (ASE) ofwel een soxhletextractie.

Het extract wordt, na drogen op Na_2SO_4 , verbrand bij 850°C in een zuurstof-argon atmosfeer en het gevormde waterstofhalogenide wordt coulometrisch getitreerd.

Opmerkingen:

- Standaard is geen indampstap voorzien. Bij stalen met hoog watergehalte echter kan bij onvoldoende droge stof inname en om voldoende aantoonbaarheid te bekomen het noodzakelijk zijn om de stalen vooraf in te dikken door droogdampen. Om dezelfde reden worden eindextracten opgeconcentreerd door indampen tot kleinere volumes. In beide gevallen gaat een ev. aanwezige vluchtige fractie verloren. De aanwezigheid van vluchtige chloorkoolwaterstoffen wordt nagegaan met behulp van de procedure CMA/3/E.
- Bij verhoogde EOX-waarden is co-extractie van anorganische chloriden mogelijk. Ter controle kan de in het extract aanwezige fractie anorganische chloriden bepaald worden.

3. BELANGRIJKE OPMERKINGEN

- Glaswerk wordt voorafgaandelijk gereinigd met een warme detergent oplossing en nagespoeld met gedestilleerd en Milli-Q- H_2O . Vervolgens wordt met kleine hoeveelheden aceton (suprasolvent) nagespoeld. Na drogen wordt het glaswerk bewaard in een zuivere omgeving waar geen gehalogeneerde verbindingen worden gebruikt of gestockeerd.
- Om interferentie problemen te vermijden worden zeer zuivere reagentia en gassen gebruikt.

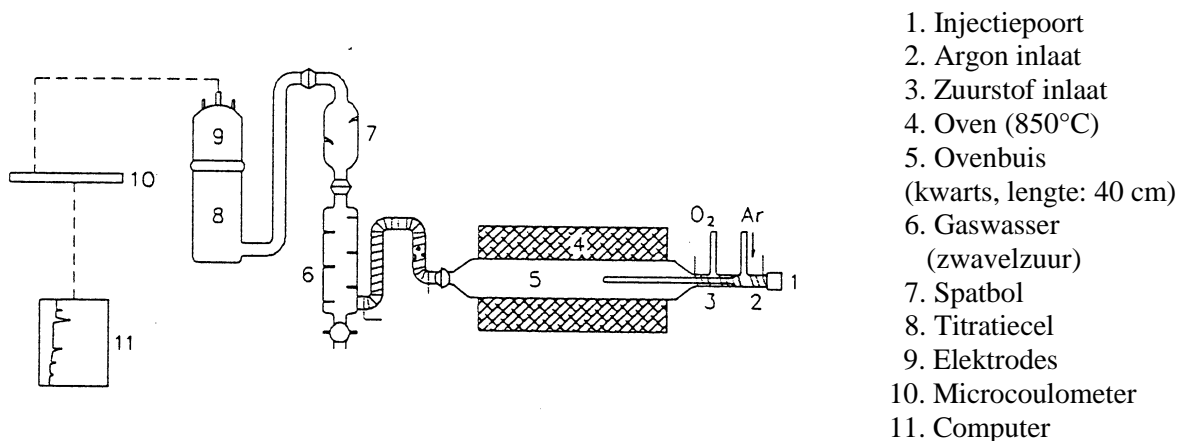
4. MONSTERBEHANDELING

- Bij de monsterneming mogen geen kunststofrecipiënten worden gebruikt.

- De monsters worden gekoeld en in het donker bewaard. De bewaartijd van veldvochtige monsters bedraagt ten hoogste 7 dagen. Chemisch gedroogde monsters zijn, mits luchtdicht afgesloten, gedurende een langere tijd (ca. 1 maand) houdbaar.
- Om mogelijke contaminatie door vluchtige gehalogeneerde koolwaterstoffen te vermijden, gebeurt de monsterbehandeling en ook de analyse in een laborruimte waar geen chloorkoolwaterstoffen worden bewaard noch gebruikt.

5. APPARATUUR EN MATERIAAL

- Droogoven, ingesteld op $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$
- Analytische balans (0,1 mg)
- pH meter
- Wasfles (250 ml) + borrelaar
- Maatkolven van 100 ml of 250 ml
- Maatcilinder van 100 ml of 250 ml
- Volpipetten van 1 ml en van 10 ml
- Trechters
- Mortier
- Injectiespuit van 100 μl
- Soxhlet-extractieapparaat bestaande uit:
 - rondbodem kolf, inhoud 250 ml
 - extractor, inhoud 90 ml of 120 ml
 - extractiehuls
 - Liebigkoeler (koelmantellengte : minimum 15 cm)
 - verwarmingsmantel
- DIONEX ASE 200 accelerated solvent extractor (MIE-IOR-500) met:
 - extractiecellen: 11-33ml
 - opvangvials: 40-60ml
- Toestel voor het bepalen van halogenen in organische verbindingen, bv. het toestel van Euroglas, de ECS2000, bestaande uit een verbrandingseenheid en een coulometrische titratie eenheid (zie figuur 1) en de EOX cassette.
Opm.: in de handel is evenwaardige apparatuur beschikbaar.



Figuur 1 : Schematische voorstelling van het EOX meetstelsel

6. REAGENTIA

- n-Hexaan, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, of petroleumether of een ander alkaan: voor sporenanalyse, met een EOX gehalte $< 0,5 \text{ mg/l}$
- Aceton, CH_3COCH_3 , voor sporenanalyse, met een EOX gehalte $< 0,5 \text{ mg/l}$
- Extractiemengsel : n-hexaan/acetone 1/1
meng 500 ml n-hexaan met 500 ml acetone
- Natriumsulfaat anhydrisch, Na_2SO_4 , 3 uur gedroogd bij 500°C
- Calciumhydroxide
- Diatomeeënaarde, korrelgrootte 0.02-0.1mm (bv. Merck 'Celite 545')
- Zeezand, met zuur gereinigd en gegloeid.
- n-Hexadecaan, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$, met EOX $< 0,5 \text{ mg/l}$
- Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, met EOX $< 0,5 \text{ mg/l}$
- 4-Chloorfenol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClOH}$ p.a., of een andere niet-vluchtige gechlorideerde organische verbinding.
- Chloorstandaardoplossingen (gravimetrisch te bereiden)
 - Stockoplossing $c(\text{Cl}^-) = 355 \text{ mg/l}$: 128,5 mg $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClOH}$ overbrengen in maatkolf van 100 ml, oplossen in ethanol en aanlengen tot de maatstreep
 - Werkoplossing $c(\text{Cl}^-) = 35,5 \text{ mg/l}$: verdun 10x de stockoplossing met $c(\text{Cl}^-) = 355 \text{ mg/l}$; breng hiervoor 10 ml van de stockoplossing in een maatkolf van 100 ml, voeg 1 ml n-hexadecaan toe en leng aan tot de maatstreep met ethanol. Breng deze oplossing over in kleine glazen flesjes (inhoud 5 ml) afgesloten met septum.
In de koelkast bewaard zijn deze standaardoplossingen ongebruikt minstens 6 maanden houdbaar.
- Geheugenblanco-oplossing: 1/1 mengsel van n-hexaan en acetone.

7. ANALYSEPROCEDURE

7.1 Voorafgaandelijke testen

7.1.1 Bepaling van het watergehalte in de vaste stof:

Zie procedure CMA 2/II/A.1.

7.1.2 Bepaling van de pH na uitloging van het monster

Meng een testmonster met Milli-Q water in een gewichtsverhouding $\text{H}_2\text{O}/\text{droge stof}$ gehalte 10/1; schud gedurende 2 u. De pH van het mengsel moet groter zijn dan 7.

Indien de pH van de uitloging kleiner is dan 7 is er mogelijke interferentie van HCl. De aanwezigheid van anorganische chloriden, die mogelijk meegeëxtraheerd worden, kan leiden tot een schijnbare verhoging van het EOX gehalte. Om deze interferentie te vermijden, wordt de pH van het mengsel op een waarde groter dan 7 gebracht door toevoegen van $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Opmerking :

Een kwantitatief extractierendement voor de polaire, ioniseerbare organische verbindingen wordt bekomen indien de $\text{pH} < \text{pK}_a$.

7.2 Monsterontsluiting

Een minimum inname van 1 g monster op droge stof basis is vereist. Voor zeer natte stalen (met droge stof gehalte kleiner dan 5%) kan dit betekenen dat een indikking van het staal noodzakelijk is.

Dit gebeurt door het staal uit te spreiden op een indampschaal in een laag van ca 1 cm dik, gevolgd door indampen in een droogoven bij 105°C tot de gewenste indikkingsfactor bekomen wordt. Het staal wordt nooit volledig drooggedampt om homogene vermenging met droogmiddel toe te laten. Het indikken leidt tot verlies van een ev. aanwezige vluchtige fractie. Worden stalen ingedikt dan dient dit vermeld te worden op het analyseverslag. Ook dient een uitgebreide bepaling van vluchtige chloorkoolwaterstoffen te gebeuren conform de procedure 3/E en dienen alle gedetecteerde chloorkoolwaterstoffen op het analyseverslag vermeld te worden.

De monsterontsluiting gebeurt met warme extractietechnieken.

Voor stalen met gering watergehalte zoals bodemstalen wordt standaard een ASE-extractie met hexaan/acetone toegepast. Indien de ASE-extractie praktisch moeilijk uitvoerbaar is of onvoldoende monsterinname toelaat wordt gebruik gemaakt van een gewone soxhletextractie met hexaan/acetone.

Voor stalen met hoog watergehalte (30% water of meer) is ASE geen geschikte extractietechniek: het water wordt onder de ASE condities niet vastgehouden door het droogmiddel en het extractierendement is te laag. Stelt men doorbraak van water vast dan wordt de ASE extractie hernomen met een grotere hoeveelheid diatomeeënaarde ofwel wordt de extractie met soxhlet uitgevoerd. Andere warme extractietechnieken zoals microgolfovenextractie zijn ook mogelijk, indien voldoende gevalideerd.

7.2.1 ASE-extractie

Weeg in een mortier een hoeveelheid (ca. 5-10g) van het homogene monster af m.b.v. een analytische balans.

Weeg minstens een equivalente hoeveelheid diatomeeënaarde af (afh. van watergehalte) en vermeng met het monster tot een droge massa bekomen wordt; voeg indien nodig $\text{Ca}(\text{OH})_2$ toe.

Schroef een 'cap' handdicht onderaan een 33ml ASE-extractiecel.

Breng achtereenvolgens een cellulosefilter en een laagje diatomeeënaarde en het gedroogde monster in de extractiecel. Vul aan tot boven (± 1 cm) met zeezand.

Voer de extractie uit met de DIONEX ASE 200 Accelerated Solvent Extractor, gebruik makend van volgende methode.

| | | | |
|--------|---------|-------------|---------|
| HEAT | 5 min | PRESSURE | 140 bar |
| STATIC | 5 min | TEMPERATURE | 100°C |
| FLUSH% | 60 vol | SOLV2 | hexaan |
| PURGE | 150 sec | SOLV2 | acetone |
| CYCLES | 1 | SOLV3 | - |

Het extract wordt opgevangen in een ASE-vial. Laat het extract lopen doorheen een trechter gevuld met watten en Na_2SO_4 en vang het gedroogde extract op in een geschikt recipiënt, bv. een maatkolf van 50 ml. Spoel de ASE-vial en de trechter 2 maal na met 5 ml zuiver extractiemengsel en voeg dit toe aan de vloeistof in het recipiënt. Leng verder aan tot aan de maatstreep of bepaal de hoeveelheid extractievloeistof gravimetrisch.

7.2.2 Soxhletextractie

Voor aanvang van de analyse wordt het soxhlet-apparaat en de huls gespoeld door gedurende korte tijd een soxhlet extractie uit te voeren met een lege extractiehuls. Hiertoe wordt ca. 120-150 ml van het extractiemengsel langs de koeler in het apparaat gebracht. De extractie wordt gedurende 1 uur uitgevoerd. Het extract opgevangen in de kolf wordt verwijderd (niet gebruikt voor analyse). Het extractiemengsel nog aanwezig in de extractor wordt gebruikt voor uitvoering van de extractie van het analysemonster of de procedureblanco.

Weeg minstens 10 g monster af in een recipiënt. Voeg een voldoende hoeveelheid natriumsulfaat toe om al het aanwezige water te binden en meng de twee produkten goed door elkaar tot een korrelig droog materiaal wordt bekomen. Voeg indien nodig $\text{Ca}(\text{OH})_2$ toe.

Breng dit mengsel kwantitatief over in een extractiehuls en breng de huls in het soxhlet-extractieapparaat. Spoel het recipiënt na met 2 maal 5 ml zuiver extractiemengsel. Giet 120-150 ml van het extractiemengsel langs de koeler in het apparaat.

Extraheer gedurende minstens 4 uur.

Laat na afkoelen het extract lopen doorheen een trechter met watten en Na_2SO_4 en vang het gedroogde extract op in een geschikt recipiënt, bv. een maatkolf van 100 ml. Spoel de rondbodemkolf na met 2 maal 5 ml zuiver extractiemengsel en voeg dit toe aan de vloeistof in het recipiënt. Leng verder aan tot aan de maatstreep of bepaal de hoeveelheid extractievloeistof gravimetrisch.

Opmerkingen:

- Bij uitvoering van de soxhlet extractie moet de temperatuur van het koelwater voldoende laag zijn ($<40^\circ\text{C}$) om mogelijke verliezen van vluchtige halogeen-koolwaterstoffen te vermijden.
- Met het oog op een verbeterde aantoonbaarheid kan het noodzakelijk zijn het bekomen extract in te dampen. Men dampst in tot een bepaald volume (bv. 1 ml) door afblazen met stikstof of met behulp van Kuderna Danish. Het indampen gaat gepaard met verlies van een ev. aanwezige vluchtige fractie. Vindt een indampstap plaats dan dient dit expliciet op het verslag vermeld te worden en dient een uitgebreide bepaling van vluchtige chloorkoolwaterstoffen te gebeuren conform de procedure 3/E.

7.3 Bepaling van anorganische chloriden

Opmerking: De bepaling van anorganische chloriden wordt enkel uitgevoerd indien de EOX normwaarde overschreden is en indien een vermoeden voor mogelijke co-extractie van anorganische chloriden aanwezig is.

De meting gebeurt op de waterige wasfase van het extract: 50 ml (voor ASE-extractie 10ml) van het extract wordt in een scheidtrechter gewassen met 50 ml (resp. 10ml) Milli-Q- water. Controleer de pH van de water/aceton fase: deze moet groter zijn dan 7 om vervluchtiging van HCl tijdens het uitborrelen te vermijden. Voeg indien nodig NaOH toe. De water/aceton fase wordt in een wasfles gebracht waarbij de borrelaar zich in de waterfase bevindt. Borrel met stikstof tot de volledige organische fase verwijderd is en 50 ml (resp. 10ml) water overblijft.

De waterfase wordt dan geanalyseerd op de aanwezigheid van anorganische chloriden met bv. ionenchromatografie.

7.4 Verbranding van het extract en coulometrische titratie van het gevormde chloride

Voor de werking en het gebruik van de coulometer wordt verwezen naar de handleiding van het gebruikte apparaat. Doorgaans wordt 50 tot 100 μl van het extract met een snelheid van 0.3 $\mu\text{l}/\text{sec}$ in de verbrandingsbuis geïnjecteerd. Bij het beeindigen van de coulometrische titratie wordt het aantal millicoulomb opgetekend.

Opmerkingen:

- De standaardoplossingen evenals de blanco- en de monsteroplossingen worden gekoeld (bij $<7^\circ\text{C}$) bewaard. Vooraleer te injecteren in de verbrandingsoven dienen deze oplossingen gethermostatiseerd te worden bij kamertemperatuur.
- Indien een te snelle verdamping van het extractiemiddel optreedt bij de verbranding, wordt een hoogkokende vloeistof toegevoegd (bv. n-hexadecaan in een concentratie van 1 %).

7.5 Blanco bepalingen

Voer op een analoge manier een blanco extractie uit (uitvoering zoals beschreven in 7.2.1 en 7.2.2).

8. BEREKENINGEN

Het extraheerbaar organisch halogeengehalte (omgerekend naar het extraheerbaar organisch chloorgehalte) in het extract wordt berekend volgens :

$$c_{Cl} = \frac{C M 1000}{F V} \quad (\text{mg/l})$$

met

- c_{Cl} = chloorconcentratie (mg/l)
- C = aantal Coulomb
- M = atoommassa Cl (35,4527 g/mol)
- F = constante van Faraday (96486,79 C/mol)
- V = volume geïnjecteerd monster (l)

Het resultaat wordt omgerekend naar mg/kg droge stof, rekening houdend met het totaal volume van het extract, de hoeveelheid ingenomen monster en het droge stof gehalte:

$$EOX = \frac{c_{Cl} V' 100}{m \text{ d.s.}} \quad (\text{mg/kg d.s.})$$

met

- c_{Cl} = chloorconcentratie in het extract (mg/l)
- V' = volume extract, ml
- m = hoeveelheid geanalyseerd monster, g
- d.s. = droge stof, in %

9. KWALITEITSCONTROLES

9.1 Achtergrondwaarde

Zowel bij de controle van de werking van de cel als bij de aansluiting ervan (zie hiervoor de handleiding van het gebruikte apparaat) dient het toestel gestabiliseerd te worden tot een maximaal toegelaten ruis $< 0,2 \mu\text{A}$.

9.2 Procedureblanco

Bij elke reeks monsters dient minstens één blanco bepaling uitgevoerd te worden (procedure blanco vertrekkende van met Na_2SO_4 gevulde soxhletbuis of met zeezand en diatomeeënaarde gevulde ASE extractiecel). De blancowaarde dient kleiner te zijn dan 0.5 mg/l, met een streefwaarde van 0.2 mg/l.

9.3 Bepalingsrendement

Voor aanvang van de analyse van een serie monsters dient het rendement te worden nagegaan bekomen voor een standaardoplossing. Hiertoe worden achtereenvolgens 2 standaardoplossingen van bv. 4-chloorfenol in ethanol ($c_{Cl} = 35,5 \text{ mg/l}$) geanalyseerd. De EOX concentratie berekend voor

de standaarden wijken maximum 10% af van de stoechiometrische waarde (berekend zoals beschreven onder punt 8); de herhaalbaarheid is beter dan 3%.

Telkens na uitvoering van een welbepaald aantal monsteranalyses (bv. 5) dient opnieuw de standaardoplossing gemeten te worden. Het rendement dient steeds gelegen te zijn tussen 90 en 110 %.

9.4 Geheugenblanco

Om geheugeneffecten te vermijden wordt bij manuele injectie elke analyse van een monsterextract of van een standaardoplossing met een EOX-gehalte groter dan 30 mg/l gevolgd door een analyse van zuiver extractievloeistof (geheugenblanco). De blancowaarde dient kleiner te zijn dan 0.5 mg/l, met een streefwaarde van 0.2 mg/l.

In geval van automatische injectie wordt elke analyse gevolgd door een blancobepaling ofwel wordt elk extract volgend op een monsterextract of een standaardoplossing met een EOX-gehalte groter dan 30 mg/l opnieuw geïnjecteerd en wordt de laagst bekomen waarde gerapporteerd.

9.5 Duplicaatanalyse

Om een welbepaald aantal stalen (bv. 10) wordt een duplicaatanalyse uitgevoerd. De duplicaatwaarden mogen niet meer dan 10% van mekaar verschillen.

10. ANALYSEGANG

Een typisch voorbeeld van analysegang is weergegeven in het onderstaande diagram. Hierbij wordt iedere set van monsters steeds vergezeld van minstens 5 kwaliteitscontrolemonsters, nl.:

- minstens 1 procedureblanco
- minstens 3 standaarden
(2 voor de set monsters, 1 na elke 5 monsters en 1 na uitvoering van de analyses)
- minstens 1 duplicaatanalyse (telkens het 5de monster)

11. METHODEKARAKTERISTIEKEN

De *aantoonbaarheidsgrens* voor de bepaling van extraheerbare organohalogenen-verbindingen wordt in hoofdzaak bepaald door de geanalyseerde hoeveelheid materiaal, het volume van het extract en de blanco bijdrage. Deze blanco bijdrage wordt bepaald door uitvoeren van een soxhlet of ASE extractie van een uitsluitend met droogmiddel gevulde extractiehuls resp. extractiecel. De typische blancowaarde bedraagt 0.2 mg/l.

De aantoonbaarheidsgrens van 2 mg/kg wordt berekend op basis van volgende uitgangsvoorwaarden:

- voor soxhletextractie: 10g te analyseren materiaal (met 100% droge stof), 100 ml extract en 0.2 mg/l blanco bijdrage van huls en extractiemiddel;
- voor ASE-extractie: 5g te analyseren materiaal, 40 ml extract en 0.2 mg/l voor blanco.

Voor stalen met hoog watergehalte (bv. slibstalen) dient rekening gehouden te worden met het droge stof gehalte. Afhankelijk van het droge stof gehalte en de hoeveelheid droogmiddel dat toegevoegd werd, worden aantoonbaarheidsgrenzen bekomen die 20 mg/kg ds en meer bedragen (bij afwezigheid van een indampstap).

De aantoonbaarheidsgrens kan verlaagd worden indien:

- een grotere hoeveelheid monster (uitgedrukt in droge stof) wordt geanalyseerd (ev. na indikken van het staal),

- het extract wordt ingedampt (op voorwaarde dat na indampen nog steeds dezelfde blancobijdrage wordt bekomen).

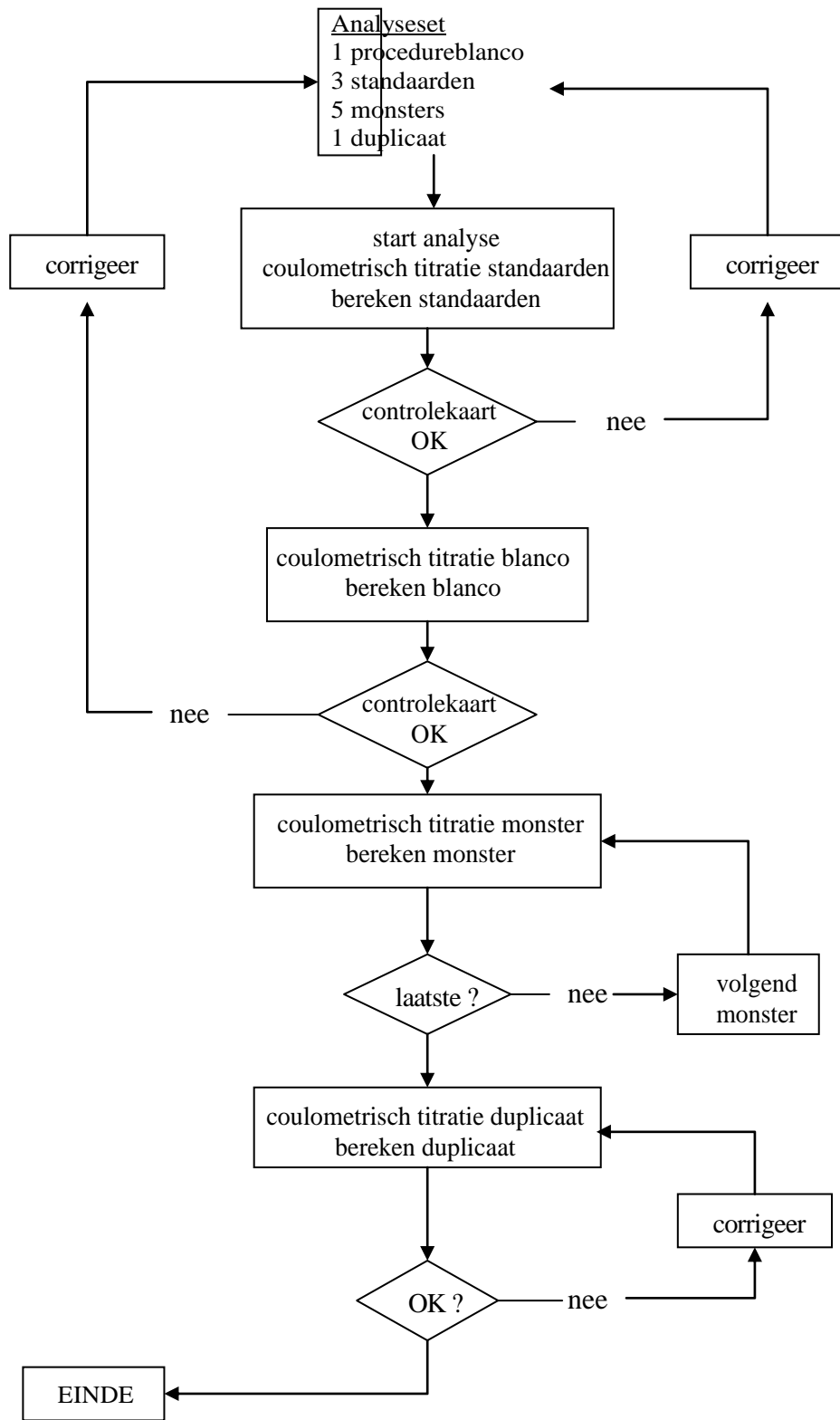
De *reproduceerbaarheid* en de *herhaalbaarheid* van de beschreven methode werd voor reële en gedopeerde slibstalen in een concentratieniveau van ca 3000 mg/kg bepaald aan de hand van interlaboratoriumvergelijkingen. De interlaboratoriumspreiding bedroeg 7 tot 13%. De intralaboratoriumspreiding bedroeg 5 tot 8 %.

Voor bodem zullen de reproduceerbaarheid en herhaalbaarheid bepaald worden aan de hand van een interlaboratorium vergelijking.

De *juistheid* van de methode werd bepaald aan de hand van interlaboratoriumvergelijkingen met gedopeerde slibmaterialen. Afhankelijk van de vluchtigheid van de gechloreerde koolwaterstoffen werden terugvindingen bekomen gaande van 40 tot 100%.

De terugvinding is niet alleen afhankelijk van de vluchtigheid van de verbinding maar ook van de polariteit. In de onderstaande tabel zijn de terugvindingen gegeven voor een afvalwaterzuiveringsslib dat afzonderlijk gedopeerd werd met een zestal verschillende organochloorverbindingen (opm.: Clophen A30 is een PCB mengsel met % Cl: 42.5). Uit de tabel blijkt de onvoldoende terugvinding van tetrachlooretheen en van p-chloorbenzoëzuur bij basische pH.

| Component | Terugvinding % | Spreiding % |
|------------------------------|----------------|-------------|
| p-chloorbenzoëzuur pH 8.2 | 34.9 | 4.7 |
| pH 1.0 | 94.8 | 3.2 |
| p-chloorfenol | 99.9 | 0.4 |
| tetrachloorethyleen | 74.7 | 6.2 |
| chloorbenzeen | 83.7 | 0.8 |
| hexachloorbenzeen | 97.3 | 3.9 |
| clophen A30 | 99.2 | 4.1 |



12 VEILIGHEID

n-hexaan, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$

R : 11-20/21-40

S : 9-16-23

- ontvlambaar
- irriterend

Aceton, CH_3COCH_3

R : 11

S : 9-16-23-33

- ontvlambaar

Ethanol

R : 11

S : 7-16

- licht ontvlambaar. Voor oplossingen van ethanol in water van 95 tot 5 vol % varieert het vlampunt van 14°C tot 62°C.

4-Chloorfenol

R : 20/21/22

S : 2-28

- schadelijk

13 REFERENTIES

- Evaluatierapport werkgroep afvalstoffenanalyses: *De bepaling van EOX (extraheerbare organohalogenverbindingen) in vaste afvalstoffen*, opgesteld met de medewerking van de volgende laboratoria en instanties: SGS Depauw en Stokoe, OVAM, VITO, PIH, Bayer en Indaver, 1991.
- NEN 5735, Bodem, *Bepaling van het halogeengehalte afkomstig van niet-vluchtige met aceton en petroleumether extraheerbare organohalogenverbindingen*, EOX, 1999.

□