

EXTRAHEERBARE ORGANISCHE HALOGEENVERBINDINGEN IN WATER (EOX)

1. DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

De beschreven methode laat toe het halogeengehalte van met petroleumether uit water extraheerbare, niet vluchtige organohalogeenvverbindingen (EOX) te bepalen.

De beschreven methode is toepasbaar voor de bepaling van het EOX gehalte in niet gefilterde watermonsters waaronder drinkwater, oppervlaktewater of effluent met een chloorgehalte $> 0,1 \mu\text{g/l}$.

2. PRINCIPE

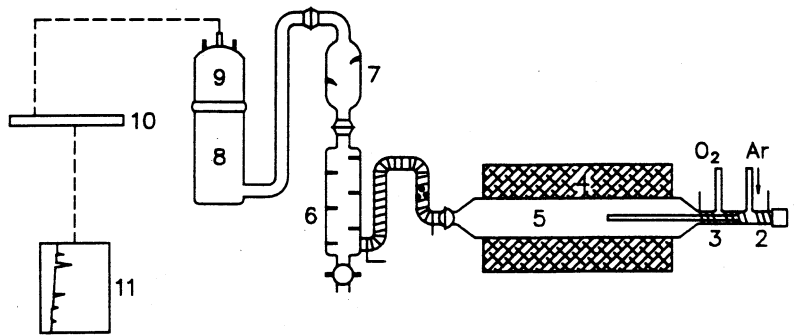
Het watermonster wordt achtereenvolgend geëxtraheerd met petroleumether bij $\text{pH} = 2$ en bij $\text{pH} = 9$. De gecombineerde extracten worden ingedampt. Het geconcentreerde extract wordt na drogen op natriumsulfaat, verbrand in een zuurstof-argonatmosfeer bij 850°C . De organohalogeenvverbindingen worden hierbij omgezet tot waterstofhalogeniden welke microcoulometrisch getitreerd worden.

3. BELANGRIJKE OPMERKINGEN

- Indien het gehalte aan gesuspendeerde deeltjes in het watermonster hoger is dan 100 mg/l , dient men dit te verminderen door middel van sedimentatie en decantatie.
- Om mogelijke contaminatie door vluchtige gehalogeneerde koolwaterstoffen (X-KWS) te vermijden, worden de monsters geanalyseerd in een laboruimte waar geen X-KWS worden bewaard noch gebruikt.
- Bij de monsternamen mogen geen kunststof recipiënten worden gebruikt om mogelijke verliezen van organische halogenen te vermijden.
- In het donker bij $< 7^\circ\text{C}$ bewaard zijn de stalen 14 dagen houdbaar.

4. APPARATUUR EN MATERIAAL

- Scheidtrechter, 2 l
- Analytische balans ($0,1 \text{ mg}$)
- Kuderna Danisch indamptoeistel
- maatcilinder 100 ml
- pH meter
- Coulometer opstelling voor EOX, bv. het toestel van Euroglas bestaande uit een verbrandingseenheid en een coulometrische titratieëenheid (zie figuur 1).



1. Injectiepoort
2. Argon inlaat
3. Zuurstof inlaat
4. Oven (850°C)
5. Ovenbuis (kwarts
lengte: 40 cm)
6. Gaswasser
(zwavelzuur)
7. Spatbol
8. Titratiecel
9. Elektrodes
10. Microcoulometer
11. Recorder

Figuur 1: Schematische voorstelling van het EOX meetsysteem

5. REAGENTIA

- petroleumether, kooktraject 40°C - 60°C
- natriumsulfaat anhydrisch, Na₂SO₄ (Baker Grade)
3u gedroogd bij 500°C
- salpeterzuur, HNO₃, 1M
- natriumhydroxide, NaOH, 1M
- stikstof, N₂ gas
- n-hexadecaan, CH₃(CH₂)₁₄CH₃
- zwavelzuur, H₂SO₄ (95-97%)
- ethanol, C₂H₅OH (99,8%)
- 4-chloorfenol, 4(Cl)C₆H₄OH
- chloorstandaardoplossing: gravimetrisch te bereiden, houdbaarheid minstens 6 maand bij < 7°C
 - stockoplossing c(Cl⁻) = 355 mg/l : 128,5 mg 4(Cl)C₆H₄OH overbrengen in maatkolf van 100 ml, oplossen in ethanol en aanlengen tot aan de maatstreep
 - c(Cl⁻) = 35,5 mg/l : verdun 10 maal de stockoplossing, breng 10 ml in maatkolf van 100 ml, voeg 1 ml n-hexadecaan toe en leng aan tot aan de maatstreep.

6. ANALYSEPROCEDURE

6.1 Monsterontsluiting

Breng 1 l van het watermonster over in de scheidtrechter en zuur aan met 1 M salpeterzuur tot pH = 2 bereikt wordt. Spoel de lege bemonsteringsfles na met 100 ml petroleumether. Extraheer het watermonster met deze petroleumether door krachtig schudden gedurende 5 min. Scheid de organische fase af. Breng de resterende waterlaag op pH = 9 met 1 M natriumhydroxide oplossing. Extraheer opnieuw met 100 ml petroleumether. Voeg de beide gecollecteerde organische fasen samen. Droog het extract op natriumsulfaat (overgieten in een trechter + watten + gedroogd Na₂SO₄). Was het natriumsulfaat 3 maal met 10 ml petroleumether.

Transfereer het extract naar een indamptoestel volgens Kuderna Danish en damp in tot ca. 5 ml extract overblijft. Voeg 100 µl n-hexadecaan toe en concentreer, bij kamertemperatuur, door afblazen met stikstof tot 1 ml.

Opmerking: Indien door extractie een emulsie ontstaat wordt het extract in een ultrasoonbad waterbad geplaatst.

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

50 - 100 µl van het extract wordt met een snelheid van 0,3 µl/sec in de verbrandingsbuis geïnjecteerd. Bij het beëindigen van de coulometrische titratie wordt het aantal millicoulomb opgetekend.

Voor een gedetailleerde beschrijving van de werking en het gebruik van de coulometer wordt verwezen naar de bijhorende gebruiksaanwijzing.

6.3 Blanco bepalingen

Ter bepaling van de blanco wordt 1 liter gebidestilleerd water behandeld als monster (zie 6.1 en 6.2). De blanco waarde van de ingedamppte petroleumether dient kleiner te zijn dan 0,2 mg/l.

7. BEREKENINGEN

Het extraheerbaar organisch halogeengehalte (EOX) uitgedrukt in mg/l, wordt omgerekend naar het extraheerbaar organisch chloorgehalte volgens:

$$C_{Cl} = \frac{CM1000}{FV} \text{ mg/l}$$

met:

C_{Cl} = chloorconcentratie (mg/l)

C = aantal milliCoulomb (mC)

M = atoommassa Cl (35,4527 g/mol)

F = constante van Faraday (96486,79 C/mol)

V = volume geïnjecteerd monster (ml)

8. VEILIGHEID

Petroleumether

- licht ontvlambaar
- op goed geventileerde plaats bewaren
- verwijderd houden van een ontstekingsbron

Ethanol

R : 11

S : 7-16

- licht ontvlambaar
- in goed gesloten verpakking bewaren
- verwijderd houden van ontstekingsbron

4-Chloorfenol

R : 20/21/22

S : 2-28

- schadelijk bij inademing, opname door de mond en aanraking met de huid
- na aanraking met de huid onmiddellijk wassen met dekontamine (mengsel ethanol/poly-ethyleenglycol).

9. REFERENTIES

- Bestimmung der extrahierbaren organisch gebundenen Halogene, DIN 38409/H8, 1984, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991
- Manual for Determination of AOX, POX and EOX, Euroglas BV, Delft, 1988