

ADSORBEERBARE ORGANISCHE HALOGEENVERBINDINGEN (AOX) IN WATER

1. DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Bepaling van aan actieve kool adsorbeerbare organische halogeenverbindingen (AOX) in waters die meer dan 10 µg/l organisch gebonden halogenen Cl, Br, I (bepaald als chloride) bevatten en waarbij het gehalte aan opgeloste organisch gebonden koolstof (DOC) lager is dan 10 mg/l. Waters met hogere DOC-gehalten moeten verdund worden of aan een meertraps adsorptie onderworpen worden. Het monster moet eveneens verdund worden bij AOX-gehalten hoger dan 250 µg/l of bij een gehalte aan anorganisch chloride hoger dan 1 g/l. Indien het gehalte aan organisch gebonden halogenen lager is dan 10 µg/l en de DOC-waarde klein, kan een groter monstervolume dan voorgeschreven genomen worden. Bij monsters die vaste stoffen bevatten worden de daarin aanwezige halogeenverbindingen mee bepaald.

2. PRINCIPE

De organische stoffen worden uit het met salpeterzuur aangezuurde watermonster geadsorbeerd aan actieve kool. Door toevoeging van natriumnitrat aan het watermonster en door een behandeling van de actieve kool met een natriumnitratoplossing na de adsorptiestap worden de anorganische halogeenverbindingen van de kool verdrongen. Aansluitend wordt de beladen actieve kool in een zuurstofstroom verbrand. Het uit de organisch gebonden halogenen gevormde waterstofhalogenide wordt coulometrisch getitreerd.

3. BELANGRIJKE OPMERKINGEN

Cl₂, ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, ClO₂ en chlooramine leiden tot een overschatting bij de AOX-bepaling. De reactie van de genoemde oxidatiemiddelen met organische stoffen in het monster en met de actieve kool kan door toevoeging van reductiemiddelen, vb. natriumsulfiet, onmiddellijk na de monstername vermeden worden. Slecht oplosbare anorganische halogeniden kunnen tot overschatting leiden. Levende cellen (vb. micro-organismen, algen) kunnen door hun chloridegehalte tot overschatting leiden. In dit geval mag het monster ten vroegste 8 uren na het aanzuren geanalyseerd worden.

4. MONSTERBEHANDELING

- Voor monstername, transport en bewaring uitsluitend glaswerk gebruiken.
- Het monster met salpeterzuur 10 M op pH 2 brengen, indien nodig 8 uren laten staan.
- Aan monsters die oxidatiemiddelen bevatten (zie 3.) onmiddellijk natriumsulfiet toevoegen, grotere overschotten vermijden.
- De glazen flessen zonder luchtbellens en randvol vullen.
- Het watermonster zo snel mogelijk na de monstername onderzoeken. Wanneer dit niet mogelijk is, het monster bij 4°C bewaren.
- Voor het begin van de analyse het watermonster op kamertemperatuur brengen.

5. APPARATUUR EN MATERIAAL

- Toestel voor het bepalen van halogenen in organische verbindingen, toestel van Euroglas, de ECS 2000 en de AOX-cassette.
- Filtreereenheid EFU 1000.
- Quartzfritten (Nieuwe quartzfritten moeten altijd gedurende 10 min. onder een zuurstofstroom in een verbrandingsbuis schoongestookt worden. Daarna mogen de fritten alleen met een pincet worden vastgenomen).
- Erlenmeyers van 250 ml met stop.
- Gegradueerde pipet van 2 ml.
- Volpipetten van 1, 5, 10, 20 en 25 ml.
- Maatcilinders van 50 ml en 100 ml.
- Maatkolven van 100 ml en 1000 ml.
- Schudtoestel.
- pH-meter of universeel indicatorpapier

6. REAGENTIA

Alle gebruikte reagentia hebben een "pro analyse" (p.a.) zuiverheidsgraad, het gebruikte water is HPLC-water.

- Aktieve kool.
- Salpeterzuur, HNO₃ 65 %.
- Salpeterzuur, HNO₃ 10M : breng 69,2 ml HNO₃ in een maatkolf van 100 ml en leng aan met water tot aan de maatstreep.
- Zuurstof, O₂.
- Natriumnitrat, NaNO₃.
- Nitraatstockoplossing : breng 17 g NaNO₃ in een maatkolf van 1 l en los op in H₂O, voeg 1,4 ml salpeterzuur 10M toe, leng aan met H₂O tot aan de maatstreep.
- Nitraatwasoplossing : breng 50 ml nitraatstockoplossing in een maatkolf van 1 l, leng aan met water tot aan de maatstreep.
- Natriumsulfiet, Na₂SO₃.
- p-Chloorfenol C₆H₅ClO.
- p-Chloorfenol stockoplossing : breng 725 mg p-chloorfenol in een maatkolf van 1 l, leng aan met H₂O tot aan de maatstreep (200 mg/l Cl⁻). Pipetteer 5 ml van voorgaande oplossing (200 mg Cl/l) in een maatkolf van 1 l en leng aan met H₂O tot aan de maatstreep. Deze oplossing bevat 1 mg/l organisch gebonden chloor.
- p-Chloorfenol, standaardoplossingen : pipetteer 1, 5, 10, 20 of 25 ml van de oplossing van 1 mg/l in een erlenmeyer van 250 ml en voeg H₂O toe tot het totaal volume 100 ml is (kan ook gravimetrisch). Deze concentraties van de standaardoplossingen komen overeen met respectievelijk 10, 50, 100, 200 of 250 µg Cl/l.

7. ANALYSEPROCEDURE

7.1 Voorafgaande testen

7.1.1 Bepaling van het DOC gehalte

Het te analyseren watermonster mag een maximaal gehalte aan organisch gebonden koolstof van 10 mg/l DOC niet overschrijden. Bij hogere gehalten moet het monster met water verdund worden tot aan de voorwaarden voldaan is.

Indien door verdunning om beneden 10 mg/l DOC te komen een AOX-waarde lager dan 10 µg/l wordt bekomen, dan moet een nieuw deelmonster genomen worden dat verdund wordt tot een waarde groter dan 10 µg/l AOX. In dit geval dient een meertraps adsorptie uitgevoerd te worden.

7.1.2 Bepaling van het anorganisch chloride-gehalte

Het te analyseren watermonster mag een anorganisch chloride-gehalte van 1 g/l anorganisch chloride niet overschrijden. Bij hogere gehalten moet het monster met water verdund worden tot aan de voorwaarden voldaan is.

Indien door verdunning om een waarde lager dan 1 g/l anorganisch chloride te bekomen, een AOX-waarde lager dan 10 µg/l wordt verkregen, dan moet een nieuw deelmonster genomen worden dat slechts zo ver verdund wordt tot een waarde groter dan 10 µg/l AOX wordt bekomen. In dit geval moet de actieve filterkoek minstens 1 uur in 50 ml halogeenvrije nitraatwasoplossing geschud en gefiltreerd worden.

Voor de bepaling van het anorganisch chloride-gehalte wordt verwezen naar de compendiummethode 2/I/C.3.

7.2 Adsorptie aan actieve kool

- In een erlenmeyer van 250 ml, na voorafgaande testen van het watermonster (7.1), 100 ml van het te onderzoeken water ofwel het verdunde watermonster brengen. Dit monster mag volgende gehalten niet overschrijven:
 - 25 µg AOX-gehalte (overeenkomstig 250 µg/l organisch gebonden chloride)
 - 1 mg organisch gebonden koolstof (overeenkomstig 10 mg/l DOC)
 - 100 mg anorganisch chloride (overeenkomstig 1 g/l anorganisch chloride)

Bij hogere gehalten moet het monster met water verdund worden tot de voorwaarden vervuld zijn.

- 5 ml nitraatstockoplossing toevoegen in de erlenmeyer.
- pH-waarde op 2-3 brengen met HNO₃ 10M
- ± 50 mg actieve kool toevoegen
- Het kool-watermengsel minstens 1 uur schudden.
Opmerking : Met behulp van DOC-metingen kan de volledigheid van de adsorptie gecontroleerd worden, anderzijds kunnen ter controle verschillende monstervolumes vb. 50 en 100 ml ingezet worden. De foutafwijking mag hoogstens 10 % bedragen. Eventueel een meertrapsadsorptie uitvoeren.
- Frit installeren in de filtreereenheid en het kool-watermengsel kwantitatief hierin overbrengen en onder druk filtreren (2 bar).
- Filterkoek met ± 25 ml nitraat wasoplossing in 3 porties uitwassen.
- Met H₂O goed de kanten naspoelen.
- Druk doorsturen en 1 min droogblazen.
- Frit eruit nemen en met pincet (na afdeppen op tissue) in bootje van de AOX-cassette brengen.

7.3 Verbranding en coulometrische titratie

De temperatuur in de oven moet minstens 950°C zijn.

8. CONTROLE-ANALYSEN

8.1 Blanco bepalingen

- Aktieve kool blanco : ± 50 mg onbeladen actieve kool verbranden.
- Procedure blanco : 100 ml water, 5 ml nitraatstockoplossing en enkele druppels HNO_3 10 M waaraan een schep actieve kool wordt toegevoegd, doorloopt de ganse procedure.
Opmerking : Blancowaardeverhoging bij hoge anorganische chloridegehalten : indien het verdunde monster meer dan 1 g/l anorganisch chloride bevat dan moet een blanco met dezelfde concentratie aan anorganisch chloride genomen worden en wordt de filterkoek opnieuw geschud met ± 50 ml wasoplossing en aansluitend gefiltreerd. De blancowaarde mag in dit geval hoogstens 50 % van de meetwaarden van de monsters bedragen.
 De actieve kool belaaft zich met adsorbeerbare verbindingen (o.a. organische halogeenvbindingen uit de lucht). Ter verkleining van de kool blancowaarden mogen enkel kleine hoeveelheden aan de lucht blootgesteld worden (werkporties).

8.2 Controle-standaard

Ter controle worden p-chloorfenolstandaardoplossingen met gekende AOX-gehalte geanalyseerd. De concentraties van deze controle-oplossingen worden in het midden van het werkgebied gekozen. De afwijking van de meetresultaten mag niet meer dan 10% van de theoretische waarden bedragen.

9. BEREKENINGEN

De berekening van de chloorconcentratie gebeurt automatisch door de Euroglas software (zie Euroglas Software Manual versie 2.02). Het adsorbeerbaar organisch halogeengehalte wordt omgerekend naar het adsorbeerbaar organisch chloorgehalte volgens:

$$C_{Cl} = \frac{C \cdot M}{V \cdot F} \cdot 10^6$$

met

- C_{Cl} = chloorconcentratie ($\mu\text{g/l}$)
- C = aantal Coulomb (mC)
- V = aangewende monstervolume (ml)
- M = atoommassa Cl (35,4527 g/mol)
- F = constante van Faraday (96486,79 C/mol)

10. VEILIGHEID

- Salpeterzuur, HNO_3
 R : 35
 S : 23-26-36
 Veroorzaakt ernstige brandwonden
 Damp niet inademen
- P-chloorfenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$
 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 veel water.

11. REFERENTIES

- Bestimmung der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (AOX) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung DIN 38409 H14
- Euroglas Gebruikershandleiding ECS2000, versie 1.1