

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 januari 2001.

Deze methode beschrijft de ontsluitingsprocedure met behulp van een microgolf-ovensysteem. 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, alsook P en S, 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 (AFS) of andere meetmethoden.

De gehalten in het destrukaat 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 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 11)

Tijdens de monsterbehandeling en ontsluiting dienen speciale voorzorgen genomen te worden om contaminatie te voorkomen:

- bij de monstervoorbereiding (drogen en malen) is er kans op contaminatie 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;
- het gebruikte monsterrecipiënt 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 (bv. 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

- 3.1 analytische balans (0.1 mg nauwkeurig)
- 3.2 pipetten
- 3.3 plastic maatkolven

- 3.4 filtreersysteem in plastic
- 3.5 membraanfilters 0,45 µm
- 3.6 plastic trechter
- 3.7 vacuümpomp
- 3.8 microgolfoven voor gesloten systeem met een programmeerbaar vermogen van 600 tot 1000 W en toebehoren ontworpen voor zure destructies. Het toestel moet zo gebouwd zijn dat in geval van lekken of explosie de veiligheid van de operator gegarandeerd is. Er moet een voorziening zijn voor het afzuigen van zure dampen.
- 3.9 destructierecipiënten voor gesloten systeem in teflon. Ze moeten voorzien zijn van een overdruksysteem. Zij moeten een overdruk van minstens 8 bar kunnen verdragen.
- 3.10 microgolfoven voor semi-open systeem met programmeerbaar vermogen van 200 tot 300 W ontworpen voor zure destructies. Er moet een afzuiging voorzien zijn zodat gassen die tijdens de destructie vrijkomen efficiënt afgevoerd kunnen worden.
- 3.11 ontsluitingsrecipiënten voor semi-open systeem in teflon met koelers

4 REAGENTIA

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

- 4.1 zoutzuur, HCl 30% Suprapur, d =1.15
- 4.2 waterstoffluoride, HF 40% Suprapur, d =1.13
- 4.3 salpeterzuur, HNO₃ 65 % Suprapur, d =1.40
- 4.4 salpeterzuur, HNO₃ extra pure 65 %, d =1.40 (reiniging materiaal)
- 4.5 boorzuur (vast), H₃BO₃, Suprapur in een 4% (m/v) oplossing
Voor 2 liter oplossing wordt 80 g boorzuur in oplossing gebracht. Deze oplossing wordt gebruikt om de resten HF te neutraliseren, ze mag niet worden toegevoegd indien men B wenst te meten op het resulterende destruaat.
- 4.6 ultra puur water: (elektrische geleidbaarheid kleiner dan 0,1 mS m⁻¹, equivalent met een weerstand groter dan 0,01 MΩ m bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een water zuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan 0,18 MΩ m (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als 18 MΩ cm).

5 REINIGING VAN HET MATERIAAL

De maatkolven worden voor ieder gebruik uitgespoeld met salpeterzuur extra pure en vervolgens verschillende malen met ultra puur 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 ultra puur 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 20 ml geconcentreerd salpeterzuur door de koelers in de ontsluitingsrecipiënten gebracht en worden ze gedurende 10 min bij 100W in de microgolfoven verwarmd.
Na afkoelen worden zij zorgvuldig nagespoeld met ultra puur water en worden ze gedroogd. Indien de recipiënten zeer sterk verontreinigd zijn, worden ze eerst in de afwasmachine gereinigd 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 ultra puur water en worden ze gedroogd.

6 KALIBRATIE VAN DE MICROGOLFOVEN

Om het vermogen van de verschillende microgolfovens met elkaar te vergelijken, moet het werkelijk geleverd (effectieve) vermogen bepaald worden. Bijgevolg moet de relatie tussen het geleverde vermogen en de vermogensinstelling gecontroleerd worden. Het effectieve vermogen dient op regelmatige tijdstippen en minimaal jaarlijks gecontroleerd te worden.

De kalibratie wordt verwezenlijkt door de temperatuurstijging van een gekende hoeveelheid water welke gedurende een bepaalde tijd aan microgolfstraling blootgesteld wordt, te bepalen. Vervolgens kan het werkelijk vermogen vergeleken worden met het ingesteld vermogen.

Procedure:

0,1 kg ultra puur water ($23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) wordt afgewogen in een plastic beker (of een beker waarvan het materiaal geen microgolffenergie absorbeert of reflecteert) en de begintemperatuur van het water bepaald tot op $0,1^{\circ}\text{C}$. Daarna wordt het recipiënt in de microgolfoven gebracht en gedurende 2 minuten verwarmd bij maximaal vermogen. Na verwarming wordt het water geroerd en na 1 min. bij stabilisatie van de temperatuurinstelling, wordt opnieuw de temperatuur van het water bepaald tot op $0,1^{\circ}\text{C}$. Dit wordt herhaald voor verschillende lagere vermogens en dit telkens met andere ontsluitingsbeker en ander water. Het geabsorbeerd vermogen wordt bepaald met volgende formule:

$$P = \frac{(K) \cdot (C_p) \cdot (m) \cdot (\Delta T)}{t}$$

P = werkelijk vermogen (W)

K = constante voor omzetting van thermochemische caloriën. sec^{-1} naar watt (=4,184)

C_p = warmtecapaciteit H₂O (cal.g⁻¹.C⁻¹)

m = massa water (g)

ΔT = eindtemperatuur - begintemperatuur (°C)

t = tijd (sec)

Gebruik makend van de experimentele condities van 2 minuten en 0,1 kg (warmtecapaciteit bij 25°C is $0,9997 \text{ cal.g}^{-1}\text{C}^{-1}$) wordt de vergelijking vereenvoudigd tot:

$$P = (\Delta T) \cdot (3,487)$$

7 MONSTERVOORBEREIDING

De hoeveelheid monster dat gedestruëerd wordt, wordt zodanig gekozen dat het representatief is voor het gehele monster en het 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.

8 ONTSLUITING**8.1 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 (zie punt 9). Pipetteer 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 H ₃ BO ₃ (4.5)	
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 boorzuoeroplossing 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 maatkolpje 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 ultra puur water en leng aan tot de maatstreep.

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 ultra puur 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 beperkt 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.

8.2 semi-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 1,0 g van het monster in bewerking genomen.

Weeg 0,5 g van het monster tot op 0,1 mg nauwkeurig 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 tot op 0,1 mg nauwkeurig. De hoeveelheid overgebracht monster is dan gelijk aan het verschil tussen beide wegingen.

Plaats de recipiënten met hun ontsluitingssysteem in het semi-open microgolfoven.

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
Toevoegselnelheid welke eenheid	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 ultra puur water en leng aan tot de maatstreep.

Indien het destruaat nog deeltjes bevat die kunnen storen bij de meting (verstopping van de verstuiers) dan moet het destruaat gefiltreerd worden alvorens aan te lengen.

De inhoud van het ontsluitingsrecipiënt wordt dan eerst verdund met een weinig ultra puur water alvorens op de membraanfilter te brengen.

9 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 elk monster wordt bij voorkeur een interne standaard (zoals In, Rh, Y, etc) toegevoegd om het ontsluitingsrendement te controleren.

10 METHODEKARAKTERISTIEKEN

De accuraatheid van de beschreven methode, de reproduceerbaarheid en het ontsluitingsrendement worden aangetoond aan de hand van meetgegevens bekomen na analyse van meerdere gecertificeerde referentiematerialen. Hierbij werden diverse matrixtypes geanalyseerd (bodem, vliegias, sediment, slib, enz.) na toepassen van verscheidene 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.

11 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 !

12 REFERENTIES

- EN 13656:2002 Characterization of waste - Microwave assisted digestion with hydrofluoric (HF), nitric (HNO₃) and hydrochloric (HCl) acid mixture for subsequent determination of elements.