

EXTRAHEERBARE ORGANISCHE HALOGEENVERBINDINGEN IN VASTE EN PASTEUZE STOFFEN

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure AAC/3/N van mei 2000.

De onderstaande procedure beschrijft een werkwijze voor de bepaling van het halogeengehalte afkomstig van met aceton/hexaan extraheerbare organohalogeenvormingen (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 met betrekking tot het hergebruik van afvalstoffen en in Vlarem met betrekking tot 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 (PLE) ofwel een soxhletextractie.

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

Opmerkingen:

- Bij stalen met hoog watergehalte kan het i.v.m. voldoende aantoonbaarheid noodzakelijk zijn om de stalen vooraf in te dikken door vriesdrogen of indampen aan de lucht bij 70°C .
- Bij verhoogde EOX-waarden is coëxtractie van anorganische halogeniden mogelijk. Ter controle wordt de in het extract aanwezige fractie anorganische halogeniden bepaald.
- Shreddermateriaal of andere afvalstoffen die plastic deeltjes bevatten worden niet met aceton/hexaan maar met hexaan geëxtraheerd, dit om beschadiging van het extractie- en/of meettoestel door opgeloste plasticcomponenten te vermijden.

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

- Glaswerk wordt voorafgaandelijk gereinigd met een warme detergent oplossing en nagespoeld met ultrapuur water. Vervolgens wordt met kleine hoeveelheden aceton nagespoeld. Na drogen wordt het glaswerk bewaard in een zuivere omgeving waar geen gehalogeneerde verbindingen worden gebruikt of gestockeerd.
- Om interferentieproblemen te vermijden worden zeer zuivere reagentia en gassen gebruikt.

4 MONSTERBEHANDELING

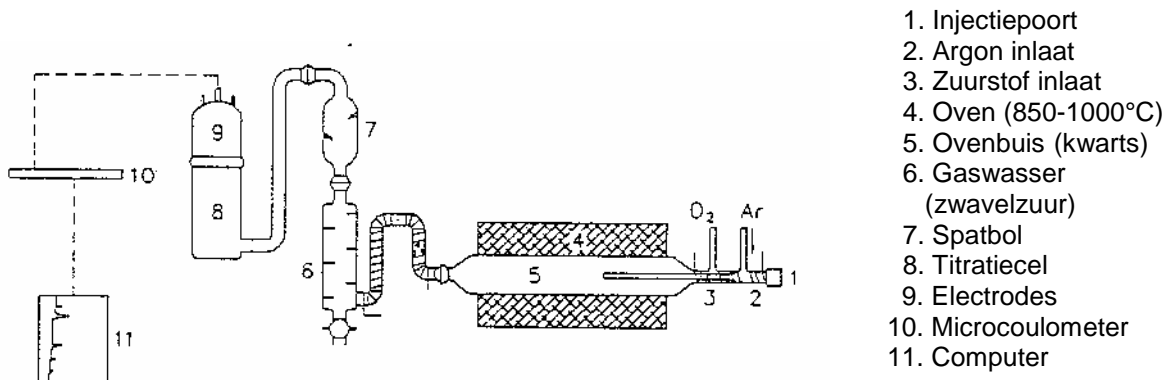
- Bij de monsterneming mogen geen kunststofrecipiënten worden gebruikt.
- De monsters worden gekoeld en in het donker bewaard. De bewaartijd van veldvochtige monsters bedraagt ten hoogste 7 dagen. Chemisch gedroogde monsters zijn, mits luchtdicht afgesloten, gedurende een langere tijd (ongeveer 1 maand)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

- Extracten en standaarden worden bewaard in een omgeving vrij van vluchtige halogeenkoolwaterstoffen.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 5.1 droogoven, ingesteld op 70 (\pm 2) $^{\circ}$ C
 5.2 analytische balans (0,1 mg)
 5.3 pH meter
 5.4 maatkolven van 100 ml of 250 ml
 5.5 maatcilinder van 100 ml of 250 ml
 5.6 vulpipetten van 1 ml en van 10 ml
 5.7 trechters
 5.8 mortier
 5.9 injectiespuit van 100 μ l
 5.10 soxhletextractieapparaat bestaande uit:
 rondbodem kolf, inhoud 250 ml
 extractor, inhoud 90 ml of 120 ml
 extractiehuls
 Liebigkoeler (koelmantellengte : minimum 15 cm)
 verwarmingsmantel
 5.11 pressurized liquid extractor(PLE), bijvoorbeeld Dionex ASE 200 accelerated solvent extractor, met:
 extractiecellen: 11-33 ml
 opvangvials: 40-60 ml
 5.12 toestel voor het bepalen van halogenen in organische verbindingen, bijvoorbeeld het toestel van Euroglas, de ECS3000, bestaande uit een inlet module, verbrandingsbuis, gaswasser en coulometrische titratie-eenheid (zie figuur 1); het toestel is eventueel uitgerust met een autoinjector met monstervisselaar.

Opmerking: in de handel is evenwaardige apparatuur beschikbaar.



Figuur 1: Schematische voorstelling van het EOX meetsysteem

6 REAGENTIA

- 6.1 n-Hexaan of petroleumether of een ander alkaan: voor sporenanalyse met een EOX gehalte < 0,5 mg Cl/l
- 6.2 aceton: voor sporenanalyse met een EOX gehalte < 0,5 mg Cl/l
- 6.3 extractiemengsel: n-hexaan/aceton 1/1; meng 500 ml n-hexaan met 500 ml aceton
- 6.4 natriumsulfaat: anhydrisch, 3 uur gedroogd bij 500°C
- 6.5 droogmiddel: diatomeeënaarde, korrelgrootte 0,02-0,1 mm (bijvoorbeeld Merck 'Celite 545'); alternatief kan watervrij natriumsulfaat of magnesiumsulfaat gebruikt worden
- 6.6 zeezand: met zuur gereinigd en gegloeid
- 6.7 ethanol: met EOX < 0,5 mg/l
- 6.8 NaCl of HCl 0,01 M: voor de controle van de coulometrische cel
- 6.9 4-chloorfenol, p.a., of een andere niet-vluchtige gechloreerde organische verbinding

Standaardoplossingen (gravimetrisch te bereiden), voor de controle van de EOX opstelling:

- 6.10 stockoplossing $c(\text{Cl}) = 355 \text{ mg/l}$: 128,5 mg 4-chloorfenol overbrengen in maatkolf van 100 ml, oplossen in ethanol en aanlengen tot de maatstreep
- 6.11 werkoplossing $c(\text{Cl}) = 35,5 \text{ mg/l}$: verdun 10 x de bovenstaande stockoplossing; breng deze oplossing over in kleine glazen flesjes (inhoud 5 ml) afgesloten met septum; in de koelkast bewaard zijn deze oplossingen ongebruikt minstens 6 maanden houdbaar

7 ANALYSEPROCEDURE

7.1 Bepaling van het watergehalte in de vaste stof

Zie procedure CMA 2/II/A.1.

7.2 Extractie

Een minimum inname van 5 g monster op droge stof basis is vereist. Voor zeer natte stalen kan dit betekenen dat een indikking van het staal noodzakelijk is. Dit gebeurt door vriesdrogen of indampen aan de lucht. In het laatste geval wordt het staal uitgespreid op een indampschaal in een laag van ongeveer 1 cm dik, en ingedampt in een droogoven bij 70°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 eventueel aanwezige vluchtige fractie. Worden stalen ingedikt dan dient dit vermeld te worden op het analyseverslag.

De monsterontsluiting gebeurt standaard met warme ontsluitingstechnieken. Voor stalen met gering watergehalte zoals bodemstalen wordt standaard een PLE-extractie met hexaan/aceton toegepast (zie 7.2.1). Indien de PLE-extractie praktisch moeilijk uitvoerbaar is of onvoldoende monsterinname toelaat wordt gebruik gemaakt van een gewone soxhletextractie met hexaan/aceton (zie 7.2.2).

Voor stalen met hoog watergehalte (30% water of meer) is PLE geen geschikte extractietechniek: het water wordt onder de PLE condities niet vastgehouden door het droogmiddel en het extractierendement is te laag. Stelt men doorbraak van water vast dan wordt de PLE extractie hernomen met een grotere hoeveelheid droogmiddel ofwel wordt de extractie met soxhlet uitgevoerd. Shreddermateriaal of andere afvalstoffen die plastic deeltjes bevatten worden met hexaan geëxtraheerd, dit om beschadiging van het extractie- en/of meettoestel door opgeloste plasticcomponenten te vermijden (zie 7.2.3). Dit dient vermeld te worden op het analyseverslag.

7.2.1 PLE-extractie

Weeg in een mortier een hoeveelheid (ongeveer 5-10 g) van het homogene monster af met behulp van een analytische balans .

Weeg minstens een equivalente hoeveelheid droogmiddel af (afhankelijk van watergehalte) en vermeng met het monster tot een droge massa bekomen wordt.

Schroef een 'cap' handdicht onderaan een PLE-extractiecel.

Breng achtereenvolgens een cellulosefilter en een laagje diatomeeënaarde en het gedroogde monster in de extractiecel. Vul aan tot boven met zeezand en sluit handdicht af.

Voer de extractie uit met de extractor, gebruik makend van volgende methode (voor Dionex ASE 200).

HEAT	5 min	PRESSURE	70 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100°C
FLUSH%	60 vol	SOLV2	Hexaan
PURGE	150 sec	SOLV2	Aceton
CYCLES	1	SOLV3	-

Het extract wordt opgevangen in een PLE-vial. Laat het extract lopen doorheen een trechter gevuld met watten en Na₂SO₄ en vang het gedroogde extract op in een geschikt recipiënt, bijvoorbeeld een maatkolf van 50 ml. Spoel de PLE-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 soxhletapparaat en de huls gespoeld door gedurende korte tijd een soxhletextractie uit te voeren met een lege extractiehuls. Hiertoe wordt ongeveer 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 droogmiddel toe om al het aanwezige water te binden en meng de twee produkten goed door elkaar tot een korrelig droog materiaal wordt bekomen.

Breng dit mengsel kwantitatief over in een extractiehuls en breng de huls in het soxhletextractieapparaat. 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 Na₂SO₄ en vang het gedroogde extract op in een geschikt recipiënt, bijvoorbeeld een maatkolf van 100 ml. Spoel de rondbodempkolf 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.

Opmerking: bij uitvoering van de soxhletextractie moet de temperatuur van het koelwater voldoende laag zijn (< 40°C) om mogelijke verliezen van vluchtige halogeenkoolwaterstoffen te vermijden.

7.3 Verbranding van het extract en coulometrische titratie van het gevormde halogenide

Voor de werking en het gebruik van de coulometer wordt verwezen naar de handleiding van het gebruikte apparaat. Doorgaans wordt 30 tot 100 µl van het extract met een snelheid van 0,3 µl/sec in de verbrandingsbuis geïnjecteerd. Bij het beëindigen van de coulometrische titratie wordt het aantal millicoulomb opgetekend.

7.4 Bepaling van anorganische halogeniden

De bepaling van anorganische halogeniden wordt enkel uitgevoerd indien de EOX normwaarde overschreden is en gebeurt ter controle van mogelijke coëxtractie van anorganische halogeniden.

De meting gebeurt op de waterige wasfase van het extract: 50 ml (voor PLE-extractie 10 ml) van het extract wordt in een scheidrechter gewassen met 50 ml (respectievelijk 10 ml) ultrapuur water. De waterfase wordt afgescheiden en vervolgens geanalyseerd op de aanwezigheid van anorganische halogeniden met bijvoorbeeld ionenchromatografie.

Opmerking: Naast mogelijke coëxtractie van anorganische halogeniden is er ook mogelijke interferentie van SO₂, voortkomend uit de verbranding van zwavel en zwavelverbindingen. De respons van S in de coulometrische cel bedraagt echter slechts 1/100 tot 1/1000 van deze van Cl, zodat de interferentie gewoonlijk beperkt zal blijven. Ontwaart men echter een zwavelgeur (wat wel eens bij slibstalen het geval is) dan kan het raadzaam zijn het totale zwavelgehalte te bepalen in het extract en hieruit de bijdrage tot de EOX te berekenen. Daarbij wordt de factor 1/100 gehanteerd ("worst case" benadering).

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:

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

met

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

In geval de normwaarde overschreden is dient het gehalte aan anorganische halogeniden bepaald te worden (zie 7.4) en wordt de EOX bijdrage van de anorganische halogeniden afgetrokken van de gemeten EOX.

$$\text{EOX}(\text{corr}) = \text{EOX} - \text{EOX}(\text{anorg})$$

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 µA.

9.2 Controle van de coulometrische cel

Controleer na opstarten en/of onderhoud van de apparatuur de coulometer op de volgende wijze: Injecteer 5 µl van de 0,02 M NaCl of HCl oplossing rechtstreeks in de titratiecel en registreer de voor de titratie benodigde coulomb. Bereken of de benodigde coulomb niet meer dan 5% afwijkt van de theoretische waarde.

9.3 Controle van de EOX opstelling

Voor aanvang van de analyse van een serie monsters dient het EOX rendement te worden nagegaan voor een standaardoplossing. Hiertoe worden achtereenvolgens 2 standaardoplossingen van bijvoorbeeld 4-chloorfenol in ethanol ($c_{Cl} = 35,5$ mg/l) geanalyseerd. De EOX concentratie berekend voor de standaarden wijken maximum 10% af van de stechiometrische waarde (berekend zoals beschreven onder punt 8); de herhaalbaarheid is beter dan 3%.

Telkens na uitvoering van een welbepaald aantal monsteranalyses (bijvoorbeeld 10) dient opnieuw de standaardoplossing gemeten te worden. Het rendement dient steeds gelegen te zijn tussen 90 en 110 %.

9.4 Procedureblanco

Bij elke reeks monsters dient minstens één blancobepaling 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.

9.5 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. 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.

9.6 Duplicaatanalyse

Om een welbepaald aantal stalen (bijvoorbeeld 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, namelijk:

- minstens 1 procedureblanco
- minstens 3 controlestandaarden (2 voor de set monsters, 1 na elke 10 monsters en 1 na de uitvoering van de analyses)
- minstens 1 duplicaatanalyse (telkens het 10de monster)

Voor de aanvang van de meetreeks:

- injecteer NaCl of HCl oplossing in titratiecel: $0,95 < C(\text{gemeten})/C(\text{theoretisch}) < 1,05?$

- injecteer 2 standaardoplossingen voor controle EOX opstelling:

$0,9 < C(\text{gemeten})/C(\text{theoretisch}) < 1,1?$
RSD < 3%?

- injecteer procedureblanco: < 0,5 mg Cl/l ?

Meetreeks

- injecteer monsterextracten en bepaal EOX

- om de 10 monsters:

injecteer standaardoplossing voor controle EOX opstelling

$0,9 < C(\text{gemeten})/C(\text{theoretisch}) < 1,1 ?$

voer duploanalyse uit:

$0,9 < \text{EOX}(1)/\text{EOX}(2) < 1,1 ?$

11 METHODEKARAKTERISTIEKEN

De *aantoonbaarheidsgrens* voor de bepaling van extraheerbare organohalogeenvverbindingen wordt in hoofdzaak bepaald door de geanalyseerde hoeveelheid materiaal, het volume van het extract en de blancobijdrage. Deze blancobijdrage wordt bepaald door uitvoeren van een soxhlet- of PLE-extractie van een uitsluitend met droogmiddel gevulde extractiehuls respectievelijk extractiecel. De typische blancowaarde bedraagt 0,2 mg/l.

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

- voor soxhletextractie: 10 g te analyseren materiaal (met 100% droge stof), 100 ml extract en 0,2 mg/l blancobijdrage van huls en extractiemiddel;
- voor ASE-extractie: 5 g te analyseren materiaal, 40 ml extract en 0,2 mg/l voor blanco.

Voor stalen met hoog watergehalte (bijvoorbeeld 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 (eventueel na indikken van het staal),
- het extract wordt ingedampt (op voorwaarde dat na indampen de blancobijdrage niet evenredig toeneemt).

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

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 (opmerking:

Clophen A30 is een PCB mengsel met 42,5 % Cl). Uit de tabel blijkt de onvoldoende terugvinding van tetrachlooretheen en van p-chloorbenzoëzuur bij basische pH.

Component	Terugvinding %	Spreiding %
p-chloorbenzoëzuur (bij pH 8,2)	34,9	4,7
p-chloorbenzoëzuur (bij 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, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

R : 11

S : 7-16

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

4-Chloorfenol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClOH}$

R : 20/21/22

S : 2-28

- schadelijk

13 REFERENTIES

- Evaluatierapport werkgroep afvalstoffenanalyses: De bepaling van EOX (extraheerbare organohalogeenvverbindingen) 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 organohalogeenvverbindingen, EOX, 1999.