



***Extraheerbare organische halogeenverbindingen in
water (EOX)***



INHOUD

1	TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	OPMERKINGEN	3
4	APPARATUUR EN MATERIAAL	3
4.1	APPARATUUR.....	3
4.2	MATERIAAL.....	4
5	REAGENTIA EN OPLOSSINGEN	4
5.1	REAGENTIA.....	4
5.2	OPLOSSINGEN.....	5
6	MONSTERNEMING EN BEWARING	5
7	PROCEDURE	5
7.1	MONSTERONTSLUITING.....	5
7.2	VERBRANDING VAN HET EXTRACT EN COULOMETRISCHE TITRATIE VAN HET GEVORMDE CHLORIDE.....	6
8	BEREKENING	6
9	KWALITEITSCONTROLE	7
9.1	BLANCOBEPALING.....	7
9.2	CONTROLE VAN DE TITRATIECEL.....	7
9.3	CONTROLE VAN DE EOX METING.....	7
10	REFERENTIES	8

1 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 en afvalwater vanaf een gehalte van 1 µg Cl/l.

2 PRINCIPE

Het watermonster wordt achtereenvolgens geëxtraheerd met petroleumether bij pH 2 en bij pH 9. De gecombineerde extracten worden na droging over natriumsulfaat ingedampt. Het geconcentreerde extract wordt verbrand in een zuurstof-argonatmosfeer bij minstens 950°C. De organohalogeenvverbindingen worden hierbij omgezet tot waterstofhalogeniden die microcoulometrisch getitreerd worden.

3 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 te vermijden, worden de monsters geanalyseerd in een laboratoriumruimte waar geen halogeenkoolwaterstoffen worden bewaard noch gebruikt.
- Bij de monsternamen mogen geen kunststof recipiënten worden gebruikt om mogelijke verliezen van organische halogenen te vermijden.
- Hoge EOX-waarden kunnen voortkomen van de aanwezigheid van actief chloor (bv. Cl₂, ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, ClO₂, chlooramine, ...). Reactie van deze oxiderende agentia met organische verbindingen kan voorkomen worden door toevoegen van natriumsulfiet of natriumthiosulfaat onmiddellijk bij de monsterneming.
- Fluorverbindingen geven geen of onvoldoende EOX respons.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

4.1 Apparatuur

4.1.1. Een indamptoestel

4.1.2. Toestel voor het bepalen van halogenen in organische verbindingen, bv. Thermo ECS 3000 of gelijkwaardig, voorzien van:

- een inlaatsysteem voor vloeistoffen
- een kwarts verbrandingsbuis, met diameter van 2 tot 4 cm en lengte van ongeveer 30 cm, verhitbaar tot minstens 950°C
- een met zwavelzuur gevulde wasfles voor droging van het verbrandingsgas

- een argentometrische meeteenheid (microcoulometrisch), geschikt voor de bepaling van 1 µg Cl absoluut met een variatiecoëfficiënt van 10% (herhaalbaarheid)

4.2 Materiaal

- 4.2.1. Gebruikelijk laboratorium glaswerk
- 4.2.2. Analytische balans (0,1 mg)
- 4.2.4. pH papier

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

5.1 Reagentia

- 5.1.1 Petroleumether, kooktraject 40°C - 60°C, of een ander vluchtig alkaan
- 5.1.3 n-Hexadecaan, p.a.
- 5.1.3 Aldrin, zuiverheid >95% of een andere geschikte semi-vluchtige chloorkoolwaterstof
- 5.1.2 Natriumsulfaat (Na₂SO₄) : granulair en watervrij (Merck of gelijkwaardig); een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven
- 5.1.3 Salpeterzuur, HNO₃, 10M
- 5.1.4 Natriumhydroxide, NaOH, 10M
- 5.1.5 Stikstof, N₂ gas
- 5.1.6 Zwavelzuur, H₂SO₄ (95-97%)
- 5.1.7 Electrolietoplossing voor de titratiecel : breng 187,5 ml azijnzuur in een maatkolf van 250 ml en leng aan tot aan de maatstreep met ultrapuur water.
- 5.1.8 Natriumsulfietoplossing 0.01 M: los 1.26 g Na₂SO₃ op in 1000 ml water;
Natriumthiosulfaatoplossing 0.01 M: los 1.58 g Na₂S₂O₃ op in 1000 ml water

5.2 Oplossingen

5.2.1 Chloorstandaardoplossingen :

5.2.1.1 Stockoplossing van 100 mg Cl/l : breng ca. 0,0170 g aldrin over in een maatkolf van 100 ml en voeg n-nonaan of een ander alkaan toe tot aan de maatstreep.

5.2.1.2 Werkoplossing 1 (5 mg Cl/l) : breng 2,5 ml van de bovenstaande stockoplossing in een maatkolf van 50 ml en voeg n-nonaan of een ander alkaan toe tot aan de maatstreep.

5.2.1.3 Werkoplossing 2 (20 mg Cl/l) : breng 10 ml van de bovenstaande stockoplossing in een maatkolf van 50 ml en voeg n-nonaan of een ander alkaan toe tot aan de maatstreep.

5.2.2 Natriumchloride of zoutzuur 0.01M, voor de celtest (de exacte concentratie dient gekend te zijn)

5.2.3 Doperingsoplossing voor rendementsbepaling: los 20 mg aldrin op in 100 ml aceton (ca. 117 mg Cl/l).

6 MONSTERNEMING EN BEWARING

- Voeg bij de monsterneming 10 ml van de natriumsulfiet- of natriumthiosulfaat-oplossing (5.11) toe per liter watermonster. Vul de fles volledig zonder vrije dampruimte.
- Verwijder bij aankomst in het laboratorium per liter monster 10 ml uit de monsterfles en voeg 10 ml geconcentreerd salpeterzuur (5.2) toe.
- Bewaar de aangezuurde stalen bij 4°C. Analyseer de monsters binnen 2 weken na de monsterneming.

7 PROCEDURE

7.1 Monsterontsluiting

Breng 500 ml van het watermonster over in fles van 1 liter en zuur aan met 10 M salpeterzuur tot pH 2. Spoel de lege monsterfles na met 60 ml petroleumether. Extraheer het watermonster met deze petroleumether door krachtig schudden gedurende minstens 3 min. Breng alles over in de scheitrechter en laat ontmengen. Scheid de waterige fase weer in de monsterfles af. Laat de organische fase over Na₂SO₄ af in een indamprecipiënt en spoel na met ongeveer 10 ml petroleumether. Breng de resterende waterlaag op pH 9 met 10 M natriumhydroxide oplossing. Extraheer opnieuw met 60 ml petroleumether. Droog dit petroleumetherextract over Na₂SO₄ en voeg dit extract bij het eerste petroleumether extract. Was het natriumsulfaat 3 maal met 10 ml petroleumether.

Opmerking: Indien door extractie een emulsie ontstaat kan de scheiding verbeterd worden door ultrasoon trillen, door centrifugeren of door invriezen.

Opmerking: Vermijd lange contacttijden (meer dan 10 min) met het natriumsulfaat om mogelijke verliezen van organische verbindingen door adsorptie aan het zout te vermijden.

Damp vervolgens de gecombineerde extracten in met behulp van een indampstoestel tot ongeveer 5 ml overblijft. Voeg 100 µl n-hexadecaan toe, spoel de wanden na met petroleumether en damp verder in tot ca. 0,5ml.

Leng vervolgens het extract aan met petroleumether tot 1 ml (controleer gravimetrisch).

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

Voor de bediening en instellingen van de coulometer wordt verwezen naar de handleiding van het apparaat.

30-100 µl van het ingedampte extract wordt met een snelheid van 0,8-10 µl/sec in de verbrandingsbuis geïnjecteerd. De verbranding gebeurt bij een temperatuur van minstens 950°C en bij een zuurstofstroom van ca 150 ml/min.

Registreer voor de blanco's, de monsters en controlemonsters de gemeten waarde van de argentometrische titratie, weergegeven in Coulomb, of de door de software van het apparaat berekende concentratie in µg Cl/l.

8 BEREKENING

Het organisch halogeengehalte in het extract wordt berekend als:

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

met

C_{Cl} = chloorconcentratie in extract (µg Cl/l)

C = aantal Coulomb (C)

V = injectievolume (l)

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

F = constante van Faraday (96484,56 C/mol)

De berekende waarde voor het extract wordt verminderd met de waarde van de procedureblanco (zie 8.1).

Op basis van de halogeenwaarde voor het extract wordt de EOX waarde voor het monster berekend rekening houdend met het volume van het extract en het in bewerking genomen monstervolume:

$$EOX = \frac{C_{Cl} \cdot V_e}{V_w}$$

met

EOX = gehalte extraheerbare organohalogenen in $\mu\text{g Cl/l}$

V_e = het volume van het extract in ml

V_w = het volume van het monster in ml

9 KWALITEITSCONTROLE

9.1 Blancobepaling

Ter bepaling van de procedureblanco wordt 500 ml mineraal water behandeld als monster. De waarde hiervan moet lager zijn dan $3 \mu\text{g Cl/l}$ bij een monsterinname van 500 ml.

Indien nodig kan de kwaliteit van de gebruikte petroleumether nagegaan worden: de blancowaarde van de ingedamppte petroleumether is gewoonlijk kleiner dan $0,36 \text{ mg Cl/l}$.

9.2 Controle van de titratiecel

Controleer dagelijks de goede werking van de titratiecel door rechtstreekse injectie van 50-80 μl van de 0.01M chloride controle-oplossing (5.2.2). Bepaal de hoeveelheid getransfereerde lading Q en vergelijk met de theoretische lading Q_t , berekend als:

$$Q_t = V \cdot C_{Cl} \cdot F$$

met

V = het geïnjecteerde volume (in liter)

C_{Cl} = de concentratie (in mol/liter)

F = de Faraday constante ($96\,484,56 \text{ C/mol}$).

Het meetresultaat mag niet meer dan 3% afwijken van de theoretische waarde Q_t .

9.3 Controle van de EOX meting

8.3.1 Controle van de EOX meting

Voor aanvang van de analyse van een serie monsters wordt het rendement van de meting gecontroleerd te worden aan de hand van twee standaard werkoplossingen van aldrin in nonaan met een concentratie van respectievelijk 5 en 20 mg Cl/l (5.2.1.2 en 5.2.1.3). De terugvinding t.o.v. de theoretische waarde bedraagt 90-110%.

8.3.2 Controle van de EOX procedure

Breng 100 μl van de aldrin doperingsoplossing in aceton (5.2.3.1) in 500 ml mineraal water en voer de volledige procedure uit. De terugvinding dient gelegen te zijn tussen 80% en 120%.

10 REFERENTIES

- DIN 38409/H8, 1984, *Bestimmung der extrahierbaren organisch gebundenen Halogene*
- Ontw. NEN 6402:2008, *Bepaling van het halogeengehalte afkomstig van niet-vluchtige, met petroleumether extraheerbare organohalogeenvbindingen*