

Bepaling van trichlooramine in zwembadlucht

INHOUD

1	Toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Bemonsteringsprocedure	4
3.1	<i>Opstelling</i>	4
3.2	<i>Vorbereiding</i>	4
3.3	<i>Bemonstering</i>	5
4	Analyse	6
5	Uitrusting	6
5.1	<i>Materiaal voor de monsterneming</i>	6
5.2	<i>Analytisch materiaal</i>	6
5.3	<i>Reagentia</i>	7
6	Berekeningen	8
6.1	<i>Analyse van de geïmpregneerde kwartsvezelfilters</i>	8
6.2	<i>Analyse van de kolom met silicagel (optioneel)</i>	8
7	Kwaliteitsvereisten en -controle	9
8	Validatie	10
9	Referenties	12

1 TOEPASSINGSGEBIED

De pollutanten van belang met betrekking tot de luchtkwaliteit in zwembaden ontstaan ten gevolge van het gebruik van chloor als desinfectans. Chloor of hypochloriet reageert met 'producten' van menselijke oorsprong (haar, speeksel, urine, ...), met producten door de mens binnengebracht (lak, cosmetica, zalven, ...) en met substanties al aanwezig in het water zelf. De productie van chlooramines gebeurt zeer snel in vergelijking met andere chlorinatie-reacties.

Mono- en dichlooramine zijn goed wateroplosbaar en zullen omwille van dit oplosbaar karakter het meest waarschijnlijk in zwembadlucht aanwezig zijn binnen druppeltjes. De slechte oplosbaarheid van trichlooramine in water daarentegen zorgt ervoor dat het als gas in de bovenstaande lucht aanwezig is.

Deze procedure beschrijft de methode voor bemonstering en analyse van trichlooramine in zwembadlucht en is minstens toepasbaar vanaf 50 tot 500 µg/m³ trichlooramine. Om het meetbereik naar boven toe uit te kunnen breiden, dient bij iedere meting op doorbraak gecontroleerd te worden (afzonderlijke analyse van de back-up filter).

De procedure dient toegepast te worden ter controle van het gehalte aan trichlooramine conform VLAREM II artikel 5.32.9.2.1.;§9 (overdekte circulatiebaden), artikel 5.32.9.4.1.;§6 (hot whirlpools) en artikel 5.32.9.7.1.;§9 (therapiebaden). Volgens deze artikels bedraagt de richtwaarde voor het gehalte aan trichlooramine in de lucht 300 µg/m³ en de grenswaarde 500 µg/m³.

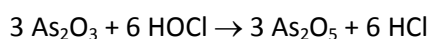
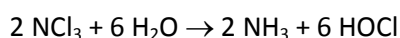
De methode maakt onderscheid tussen trichlooramine en mono- en dichlooramine, chloor en andere chloorderivaten. In de voorliggende compendiumprocedure wordt bijkomende informatie gegeven voor de analyse van de overige chloorverbindingen maar de methode werd enkel gevalideerd voor trichlooramine.

De methode bevat geen richtlijnen voor de bepaling van de exacte meetplaats aan het zwembad.

2 PRINCIPE

De monsternemingstrein bestaat achtereenvolgens uit een patroon gevuld met silicagel, geïmpregneerd met sulfaminezuur, twee filters die geïmpregneerd zijn met natriumcarbonaat en arseentrioxide en een pomp. Het met sulfaminezuur geïmpregneerde silicagelpatroon houdt ongewenste chloorverbindingen (chloor, waterstofhypochloriet, mono- en dichlooramine) tegen met een efficiëntie van 95%. Het vluchtige trichlooramine of NCl₃ wordt met een efficiëntie van bijna 100% op de geïmpregneerde filters bemonsterd.

Volgende oxidatie-reductiereacties vinden in het basisch milieu (Na₂CO₃) op de geïmpregneerde filters plaats:



Na de monsterneming worden de filters met chloride-vrij water gedesorbeerd en wordt de chlorideconcentratie in de desorptievloeistof met ionchromatografie met conductometrische

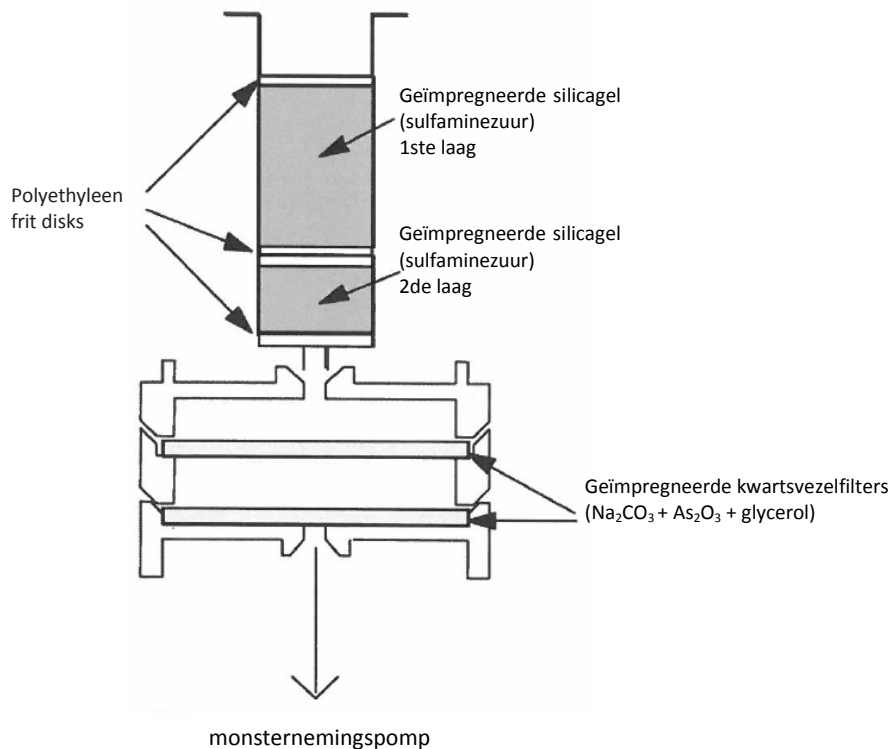
detectie bepaald. De chloridehoeveelheid in de desorptievloeistof is een maat voor de hoeveelheid trichlooramine.

3 BEMONSTERINGSPROCEDURE

3.1 OPSTELLING

De methode is gebaseerd op de methode beschreven door Hery et al. (1998). De monsternemingsopstelling wordt in Figuur 1 weergegeven en bestaat achtereenvolgens uit:

- Een kolom met twee lagen silicagel (18-35 mesh), geïmpregneerd met sulfaminezuur;
- Een filtercassette, diameter 37 mm met 2 kwartsvezelfilters die geïmpregneerd zijn met natriumcarbonaat en arseentrioxide (+ glycerol);



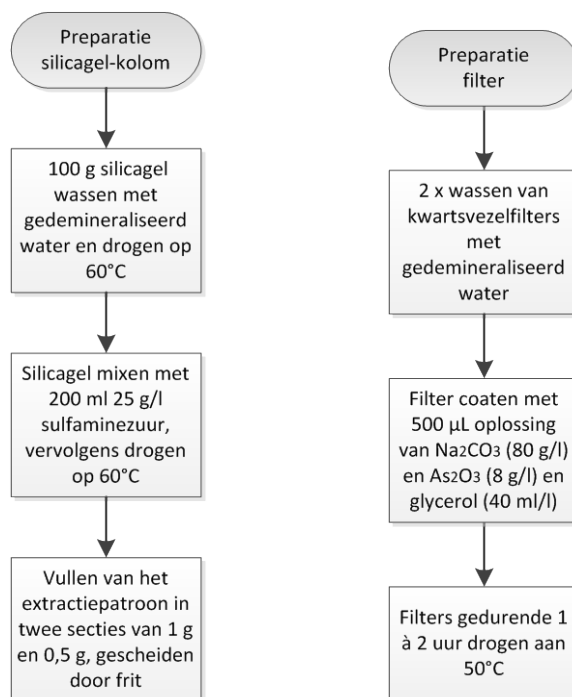
Figuur 1: Monsterneming van trichlooramines en andere chloorverbindingen in zwembadlucht

3.2 VOORBEREIDING

De preparatie van de kolom met silicagel en de voorbehandeling en het impregneren van de filters wordt weergegeven in Figuur 2. Voor de monsterneming van trichlooramine alleen, kan de middelste frit in de kolom met geïmpregneerde silicagel weggelaten worden.

Het impregneren van de filters gebeurt met een micropipet. De impregneeroplossing (500 µl per filter) wordt zo homogeen mogelijk over het filteroppervlak verdeeld. Het drogen van de filters vindt plaats in een droogoven (afgeschermd van elke bron van verontreiniging).

De geïmpregneerde filters en het silicagelpatroon kunnen tot maximum 6 maanden vóór de monsterneming bewaard worden.



Figuur 2: Preparatie van de monsternemingsopstelling voor trichlooramines

3.3 BEMONSTERING

De monsterneming wordt gedurende 1 à 3 uur aan een debiet van 0,5 à 1 l/min uitgevoerd. De aanbevolen monsternemingsduur bedraagt 2 uur. Bij een aanzuigdebiet van 1 l/min komt dit overeen met een bemonsterd volume van 120 liter. De rapporteergrens voor het totaal gehalte aan trichlooramine op de filtercassette mag maximaal 50 µg/m³ bedragen.

Bij het begin en op het einde van de meting wordt het pompdebiet gemeten met een gekalibreerde debietsmeter (zie 7). De tijdstippen van het begin en het einde van de monsterneming worden eveneens geregistreerd. Het bemonsterd volume lucht wordt berekend aan de hand van het gemiddeld pompdebiet bij het begin/einde van de meting en de monsternemingsduur. De werking van de pomp (batterijstatus) moet tijdens de monsterneming regelmatig gecontroleerd worden.

Het gebruik van recipiënten uit glas bij de monsterneming in zwembaden moet vermeden worden.

Na de monsterneming kunnen de cassettes 30 dagen zonder verlies van te analyseren component (chloride) bewaard worden.

4 ANALYSE

De kwartsvezelfilters worden na de monsterneming naar een kunststofrecipiënt overgebracht en met 5 à 20 ml (doorgaans met 10 ml) chloride-vrij water gedurende 15 minuten in een ultrasoonbad gedesorbeerd. De chlorideconcentratie in de desorptievloeistof wordt met ionchromatografie met conductometrische detectie bepaald volgens WAC/III/C/001.

De filtercassettes kunnen 30 dagen na de monsterneming bewaard worden zonder verlies van pollutant.

Deze compendiumprocedure is specifiek gericht op de monsterneming en analyse van trichlooramine. Het silicagelpatroon dat chloor, waterstofhypochloriet, mono- en dichlooramine tegenhoudt, wordt standaard niet geanalyseerd. Indien men dit patroon wel wenst te analyseren, dient de desorptie op dezelfde dag van de monsterneming te gebeuren:

- De twee lagen worden ieder afzonderlijk met telkens 10 ml van een oplossing sulfaminezuur (1 g/l) gedesorbeerd;
- Voeg 0,1 ml van een KI-oplossing 0,5 M toe;
- Laat ongeveer 2 minuten inwerken;
- Voeg 1 ml van een bufferoplossing pH 4,5 (natriumacetaat 1,8 M, azijnzuur 6,4 M) toe

De totale concentratie van hypochloriet, mono- en dichlooramine wordt vervolgens met potentiometrie bepaald met een chloorelektrode en een pH/mV meter. De desorptie en analyse van chloorverbindingen op het silicagelpatroon werden niet gevalideerd door VITO.

5 UITRUSTING

5.1 MATERIAAL VOOR DE MONSTERNEMING

Het materiaal voor de monsterneming bestaat uit:

- Monsternemingspomp (bijvoorbeeld Gilian Personal Air sampling Pump); debiet instelbaar op 0,5 à 1 l/min ($\pm 5\%$);
- Filterhouder \varnothing 37 mm met twee geïmpregneerde kwartsvezelfilters;
- Kolom met 2 lagen silicagel (1 en 0,5 g), geïmpregneerd met sulfaminezuur;
- Verbindingsleiding voor connectie pomp met filterhouder;
- Debietmeter met een onzekerheid van maximum 2% (droge meting);
- Een klok of stopwatch om het begin- en eindtijdstip te registreren (zie ook hoofdstuk 7).

5.2 ANALYTISCH MATERIAAL

Volgend analytisch materiaal is vereist:

- Ultrasoonbad;
- Droogstoof (bij voorkeur geventileerd);
- Analytische balans (gevoeligheid 0,1 mg);
- Pincetten, spatels;
- Ionchromatograaf;
- Potentiometer (specifieke electrode voor residueel chloor indien de kolom met silicagel geanalyseerd dient te worden);

- Handschoenen en veiligheidsbril;

5.3 REAGENTIA

- Chloride-vrij water met een conductiviteit $< 100 \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$;
- Natriumcarbonaat (Na_2CO_3);
- Arseentrioxide (As_2O_3);
(!) Arseentrioxide is een zeer toxische verbinding bij opname via de mond, bij inademing of via huidcontact. Daarom moet steeds gebruik gemaakt worden van handschoenen en een veiligheidsbril.
- Sulfaminezuur (H_3NSO_3): waterige oplossing van 25 g/l;
- Chloridestandaard van 1 g/l (commercieel beschikbaar of equivalent);

Indien de kolom met silicagel geanalyseerd wordt:

- Sulfaminezuur (H_3NSO_3): waterige oplossing van 1 g/l
- Kaliumjodaat-standaard (KIO_3);
- Kaliumjodide-oplossing 0,5 M of 8,3 g KI per 100 ml water;
- Azijnzuur 6,4 M;
- Natriumacetaat 1,8 M;

6 BEREKENINGEN

6.1 ANALYSE VAN DE GEÏMPREGNEERDE KWARTSVEZELFILTERS

De concentratie aan trichlooramine (NCl_3) in de lucht wordt berekend als:

$$C \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right) = (C_{\text{Cl}^-}) \times \frac{v}{V} \times \frac{1}{3} \times \frac{MM_{\text{NCl}_3}}{MM_{\text{Cl}^-}}$$

Waarbij:

C_{Cl^-} (mg/l)	: de chlorideconcentratie in het staal
v (ml)	: chloride-vrij water voor desorptie van het staal
V (m^3)	: volume lucht bemonsterd in m^3
MM_{NCl_3} (g/mol)	: molaire massa van trichlooramine (120,5 g/mol)
MM_{Cl^-} (g/mol)	: molaire massa van chloride (35,5 g/mol)
1/3	: de verhouding tussen het aantal mol chloride gemeten en het aantal mol NCl_3 aanwezig op de filter

Het bemonsterd volume lucht V wordt berekend vanuit het gemiddeld gemeten debiet tussen aanvang en einde van de monsterneming en de monsternemingsduur. Het begin- en eindtijdstip van de monsterneming wordt zo nauwkeurig mogelijk geregistreerd (zie hoofdstuk 7 kwaliteitscontrole).

6.2 ANALYSE VAN DE KOLOM MET SILICAGEL (OPTIONEEL)

De concentratie aan chloorverbindingen in de lucht, andere dan NCl_3 (hypochloriet, mono- en dichlooramine, ...), wordt gegeven als:

$$C \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right) = C_{\text{Cl}_2} \times \frac{v}{V}$$

Waarbij:

C_{Cl_2} (mg/l)	: de concentratie Cl_2 -equivalenten in het staal (vanuit de potentiometrische analyse)
v (ml)	: ml chloride-vrij water voor desorptie van het staal
V (m^3)	: volume lucht bemonsterd in m^3

7 KWALITEITSVEREISTEN EN -CONTROLE

- De rapporteergrens voor trichlooramine mag maximaal $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bedragen.
- De stabiliteit van het pompdebiet wordt bij het begin en op het eind van de meting ter plaatse gecontroleerd met behulp van een debietmeter. Het verschil mag maximum 5% bedragen. De debietmeter wordt hiervoor tijdelijk vooraan in de werkelijke meetopstelling geplaatst. Het gemiddeld gemeten debiet wordt gebruikt ter berekening van het bemonsterd volume lucht.
- Er wordt maximum 1% tolerantie op de monsternemingsduur toegestaan.
- De kalibratiefrequentie van de debietmeters voor meting van het pompdebiet voor/na moet door het laboratorium vastgelegd zijn. De onzekerheid van de debietsmeter op de gemeten waarde mag maximaal 2% bedragen.
- Bij iedere meetcampagne wordt een veldblanco genomen, geanalyseerd en gerapporteerd. De veldblanco heeft dezelfde procedure doorlopen als de stalen met uitzondering van de monsterneming zelf. De concentratie aan trichlooramine in de veldblanco, berekend op basis van eenzelfde (fictief) aangezogen volume als de stalen, mag maximaal $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bedragen. De gemeten concentraties trichlooramine worden niet voor de veldblanco gecorrigeerd.
- De tweede (B) filter in de filtercassette moet steeds afzonderlijk geanalyseerd worden om eventuele doorbraak te controleren. Op deze filter mag maximaal 20% van de totaal gemeten concentratie aanwezig zijn of de concentratie moet lager liggen dan 2 keer de bepalingsgrens. Indien de gehalten op de A- en B-filters boven de veldblanco liggen, dan wordt het 20%-doorbraakcriterium afgetoetst na correctie van beide gehalten voor de veldblanco. Voor gehalten op de filters van de veldblanco beneden de bepalingsgrens, mag de bepalingsgrens in rekening gebracht worden.

8 VALIDATIE

Volgende prestatiekenmerken werden voor de analyse bepaald aan de hand van chloride-standaarden:

- De aantoonbaarheids- en bepalingsgrens van de analyse;
- Het werkgebied;
- Herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid en juistheid;

De bepalingsgrens van de analyse van desorptie-oplossingen van de filters bedraagt 0,1 mg/l. De ijklijn van de ionchromatografische analyse bestrijkt typisch een gebied van 0,05 tot 1 mg/l chloride. Er wordt een kwadratische fit toegepast. Bij hogere chlorideconcentraties worden de stalen tot binnen het ijkgebied verdund.

De herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid en juistheid werden bepaald met 0,1 en 0,75 mg/l chloride-standaarden (bereid vanuit een onafhankelijke SPEX standaard). De herhaalbaarheid op de niveaus van 0,1 en 0,75 mg/l was lager dan resp. 6 en 3%. De reproduceerbaarheid bedroeg 5,5% en 1,8% op de resp. concentratieniveaus, de procentuele afwijking ten opzichte van de werkelijke concentratie -1,1% bij 0,1 mg/l en +0,6% bij 0,75 mg/l.

Volgende parameters werden bepaald voor monsterneming en analyse samen:

- Selectiviteit (interferentie van chloroform);
- Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens: deze werden bepaald vanuit meervoudige analyse van blanco's die de ganse procedure doorlopen hebben met uitzondering van de bemonstering;
- Herhaalbaarheid: de herhaalbaarheid van de meetmethode werd op verschillende meetdagen bepaald door duplo monsternemingen en analyses van verschillende stalen onder herhaalbaarheidscondities. De resultaten van twee aaneengesloten bemonsteringen van drie uur in tweevoud uitgevoerd werden eveneens vergeleken met een parallelle meting gedurende zes uur eveneens in tweevoud uitgevoerd.
- Inter-reproduceerbaarheid en meetonzekerheid vanuit vergelijkende metingen met de methode aan een wedstrijdbad uitgevoerd door 3 laboratoria;
- Werkgebied;

De interferentie van chloroform op de meetmethode werd in het laboratorium getest aangezien dit de component is die in de hoogste concentraties in zwembadwater en lucht daarboven te verwachten is. Een chloroformconcentratie van ongeveer 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bij een relatieve vochtigheid van 65% werd in het laboratorium gegenereerd. Chloroform bleek niet op de meetmethode te interfereren.

Voor stalen die niet voor de gemiddelde blancobijdrage gecorrigeerd worden, bedraagt de aantoonbaarheids- en bepalingsgrens resp. 24 en 34 $\mu\text{g NCl}_3/\text{m}^3$. De chlorideconcentraties in de desorptievloeistof van de filters van de veldblanco's bij de verschillende meetcampagnes liggen meestal onder of in de buurt van de bepalingsgrens van de analysemethode. Tussen verschillende meetreeksen en tijdens het vergelijkend onderzoek met 3 laboratoria wordt een zekere variatie op de veldblanco's vastgesteld. Een correctie voor de veldblanco is daarom niet aangewezen. De bepalingsgrens van de meetmethode vanuit veldblanco's -zonder blanco-correctie- ligt in de buurt van 0,1 keer de grenswaarde (50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

De herhaalbaarheid, inter-reproduceerbaarheid en meetonzekerheid van de volledige meetmethode werden vanuit veldvalidatie bepaald aangezien geen zuivere (gas)standaarden voor trichlooramine beschikbaar zijn en een generatie onder laboratoriumcondities dus niet mogelijk was. De herhaalbaarheid-variatiecoëfficiënt van de meetmethode, berekend vanuit de duplo-monsternemingen en analyses van de stalen van de verschillende meetreeksen, bedraagt 6%.

De inter-reproduceerbaarheid en meetonzekerheid van de meetmethode werd bepaald uit vergelijkende metingen van trichlooramine door drie laboratoria rond een wedstrijdbad. Ieder laboratorium voerde simultane monsternemingen met zeven parallelle meetopstellingen uit. Ieder laboratorium analyseerde drie van de zeven stalen zelf en de overige stalen werden met de overige laboratoria voor analyse uitgewisseld. In totaal werden twee monsternemingsexperimenten van 2 uur door de drie laboratoria uitgevoerd. Het overall gemiddelde van alle stalen die door de verschillende labo's bemonsterd en geanalyseerd werden bedroeg (427 ± 43) μg trichlooramine/ m^3 voor meting 1 en (497 ± 34) μg trichlooramine/ m^3 voor meting 2. De meetonzekerheid, berekend als 2 keer de relatieve standaarddeviatie, is gelijk aan 20% voor meting 1 en 14% voor meting 2. Eventuele systematische fouten en het niet corrigeren voor de blanco zijn niet in deze meetonzekerheid inbegrepen (voor VITO is de grootte-orde van deze laatste bijdrage ongeveer 5% van de gemeten concentraties).

Voor concentraties tot de grenswaarde werd vanuit veldvalidatie aangetoond dat geen doorbraak optreedt.

9 REFERENTIES

Validatieverslag van de meetmethode van trichlooramine in zwembadlucht
Swaans W., Spruyt M., Aerts W., Cluyts A., Poelmans D., Lenaers G.

Hery M., Hecht G., Gerber J.M., Gendre J.C., Hubert G. and Rebuffaud J. (1995), Exposure to chloramines in the atmosphere of indoor swimming pools, Ann. Occup. Hyg., No. 4, pp. 427-439

Hery M., Gerber J.M., Hecht G., Subra I., Possoz C., Aubert S., Dieudonne M. and Andre J.C. (1998), Exposure to chloramines in a green salad processing plant, Ann. occup.Hyg, Vol 42, No.7, pp. 437-451

INRS (2007). Fiche 007/V01.01: Trichlorure d'azote et autres composés chlorés
[http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.Nsf/7FC49F9E7EC28310C1256D5C0041C94D/\\$File/007.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.Nsf/7FC49F9E7EC28310C1256D5C0041C94D/$File/007.pdf)

J. Vankerkom, C. Cornelis, F. Geyskens, E. Goelen, R. Dijkmans, G. Schoeters
Onderzoek naar de luchtkwaliteit in de Vlaamse zwembaden
Rapport 2004/TOX/R/009, februari 2004

Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung
Forschungsprojekt Trichloramin in Bädern
Ausgabe April 2009

NBN EN 1232, april 1997
Werkplaatsatmosferen – Pompen voor persoonlijke monsternemingsapparatuur voor chemische stoffen- Eisen en beproevingsmethoden

ISO 10304-2: 2007
Water quality: Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions
Part 1: determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate

Compendium voor analyse van water (WAC)
WAC/III/C/001
Bepaling van opgeloste anionen door vloeistofchromatografie. Bepaling van bromide, chloride, fluoride, nitraat, nitriet, orthofosfaat en sulfaat
<http://emis.vito.be/Ine-erkenningen-water>

CMA/6/A-Prestatiekenmerken
versie december 2013
CMA/6/B-Meetonzekerheid
versie juli 2008
Compendium voor monsterneming en analyse in uitvoering van het Materialendecreet en het Bodemdecreet
<http://emis.vito.be/referentielabo-ovam>