

Adsorbeerbare organische halogeenverbindingen (AOX) in water

INHOUD

1	TOEPASSINGSGEBIED	3
2	OPMERKINGEN	3
3	PRINCIPE	3
4	APPARATUUR EN MATERIAAL	3
4.1	<i>Apparatuur</i>	3
4.2	<i>Materiaal</i>	4
5	REAGENTIA en OPLOSSINGEN	4
6	Monsterneming en –voorbehandeling	5
7	PROCEDURE	5
7.1	<i>Bepaling van het DOC gehalte</i>	5
7.2	<i>Adsorptie aan actieve kool</i>	5
7.3	<i>Verbranding en coulometrische titratie</i>	6
8	BEREKENING	6
9	KWALITEITSCONTROLE	6
9.1	<i>Blancobepalingen</i>	6
9.1.1	<i>Actieve kool blanco</i>	7
9.1.2	<i>Procedure blanco</i>	7
9.2	<i>Controle van de titratiecel</i>	7
9.3	<i>Controle van de AOX meting</i>	7
10	Rapportering	7
11	Referenties	8

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt procedure WAC/IV/B/011 van januari 2012 en beschrijft de 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.

2 OPMERKINGEN

- Voor bewaringscondities en –termijnen wordt verwezen naar de algemene procedure voor watermonsters (WAC/I/A/010).
- Bij monsters die vaste stoffen bevatten worden de daarin aanwezige halogeenverbindingen mee bepaald. Een onderscheid tussen opgeloste en gebonden organohalogenen kan gemaakt worden door voorafgaandelijk aan de AOX bepaling het monster te filteren
- Hoge AOX-waarden kunnen voortkomen van de aanwezigheid van actief chloor (bv. Cl₂, ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, ClO₂, chlooramine, ...) en van sommige anorganische bromiden en iodiden die irreversibel gebonden zijn aan actieve kool. Reactie van deze oxiderende agentia met organische verbindingen en met actieve kool ter vorming van organohalogenen kan voorkomen worden door toevoegen van natriumsulfiet ~~of natriumthiosulfaat~~ onmiddellijk bij de monsterneming.
- Organische broom- en jodiumverbindingen kunnen tijdens de verbranding omzetten tot elementair broom en jodium en door deze verhoogde oxidatietoestand aanleiding geven tot een negatieve bias.
- Fluorverbindingen geven geen of onvoldoende AOX respons.
- Waters met hogere DOC-gehalten dan 10 mg/l worden verdund.
- Slecht oplosbare anorganische halogeniden kunnen tot overschatting leiden.
- Levende cellen (vb. micro-organismen, algen) kunnen door hun chloridegehalte tot overschatting leiden. Om die reden mag het monster ten vroegste 8 uren na aanzuren geanalyseerd worden.
- Voor sterk polaire verbindingen kan de terugvinding niet kwantitatief zijn.

3 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 actieve kool verdrongen. Aansluitend wordt de beladen actieve kool in een zuurstofstroom verbrand. Het uit de organisch gebonden halogenen gevormde waterstofhalogenide wordt coulometrisch getitreerd.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

4.1 APPARATUUR

- 4.1.1. Toestel voor het bepalen van halogenen in organische verbindingen, bv. Thermo ECS 3000 of gelijkwaardig, voorzien van:
- een AOX inlaatmodule
 - 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)
- 4.1.2. Filtreereenheid voor actieve kool
- 4.1.3. Schudtoestel

4.2 MATERIAAL

- 4.2.1. Kwartzfritten voor het affiltreren van actieve kool
Opm.: kwartzfritten worden gereinigd door verhitten in de verbrandingsbuis gedurende 10 min. onder een zuurstofstroom en worden nadien afgekoeld in een gesloten recipiënt; nadien mag men de fritten alleen met een pincet vastnemen; alternatief kan men de kwartzfritten bewaren in een moffeloven bij 800°C.
- 4.2.2. Gebruikelijk laboratoriumglaswerk

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

Opm.: alle gebruikte reagentia hebben een "pro analyse" (p.a.) zuiverheidsgraad

- 5.1 Actieve kool, met korrelgrootte van ca 50 tot 150 µm; gebruik actieve kool geschikt voor AOX (vrij van anorganische halogeniden en met hoge adsorptiecapaciteit)
Opm.: niet afgesloten actieve kool adsorbeert verbindingen uit de laboratoriumlucht en wordt snel inactief; vermijd daarom het veelvuldig openen van de voorraadpot actieve kool en neem hieruit éénmaal per dag de nodige dagportie en bewaar deze goed afgesloten.
- 5.2 Salpeterzuur, HNO₃ 65 %.
- 5.3 Salpeterzuur, HNO₃ 10M : breng 69,2 ml HNO₃ in een maatkolf van 100 ml en leng aan met water tot aan de maatstreep.
- 5.4 Natriumchloride of zoutzuur, 0.01M (de exacte concentratie dient gekend te zijn)
- 5.5 Zuurstof, O₂.
- 5.6 Natriumnitrat, NaNO₃.
- 5.7 Nitraatstockoplossing (0.2M): breng 17 g NaNO₃ in een maatkolf van 1 l en los op in H₂O, voeg 25 ml geconcentreerd salpeterzuur (5.2) toe, leng aan met H₂O tot aan de maatstreep.
- 5.8 Nitraatwasoplossing (0.04M): breng 200 ml nitraatstockoplossing in een maatkolf van 1 l, leng aan met water tot aan de maatstreep.
- 5.9 Nitraatwasoplossing (0.01M): breng 50 ml nitraatstockoplossing in een maatkolf van 1 l, leng aan met water tot aan de maatstreep.
- 5.10 Natriumsulfiet, Na₂SO₃ of natriumthiosulfaat, Na₂S₂O₃
- 5.11 Natriumsulfietoplossing ~~0.01~~ 1 M: los 126 g Na₂SO₃ op in 1000 ml water
Natriumthiosulfaatoplossing 0.01 M: los 1.58 g Na₂S₂O₃ op in 1000 ml water
- 5.12 p-Chloorfenol C₆H₅ClO.

- 5.13. p-Chloorfenol stockoplossing (1 mg Cl/l): breng 725 mg p-chloorfenol in een maatkolf van 1 l, leng aan met H₂O tot aan de maatstreep (200 mg Cl/l). Pipetteer 5 ml van voorgaande oplossing in een maatkolf van 1 l en leng aan met H₂O tot aan de maatstreep.
- 5.14 p-Chloorfenol controle-oplossing (100 µg Cl/l): pipetteer 100 ml van de oplossing van 1 mg/l in een maatkolf van 1 l en voeg H₂O toe tot aan de maatstreep.
- 5.15 Kaliumiodide.
- 5.16 Zetmeeloplossing, 1%.

6 MONSTERNEMING EN –VOORBEHANDELING

- Gebruik bij voorkeur glazen monsterflessen. Indien PE of PP flessen gebruikt zijn dient dit als opmerking in het verslag aangegeven te worden.
- 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.
Opmerking:
De aanwezigheid van actieve chloor kan voor en na additie van natriumsulfiet/~~thiosulfaat~~ op de volgende wijze nagegaan worden:
breng enkele druppels van het aangezuurde monster in een reageerbuis, voeg enkele kristallen KI (5.14) toe en vervolgens de zetmeeloplossing (5.15); een blauwe kleur wijst op de aanwezigheid van actieve chloor; bemerk evenwel dat ook andere oxidantia met voldoende oxidatiepotentiaal dezelfde reactie kunnen geven.
- 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.
- Homogeniseer voorafgaand aan de deelmonsterneming (zie 7.2) het monster door roeren of schudden. Neem deelmonsters voor de AOX bepaling, de bepaling van de DOC en de bepaling van anorganische halogeniden.

7 PROCEDURE

7.1 BEPALING VAN HET DOC GEHALTE

Het te analyseren watermonster mag maximaal 10 mg/l opgeloste organisch gebonden koolstof (DOC) bevatten. Bij hogere gehalten moet het monster met water (aangezuurd met HNO₃ tot pH 2) verdund worden tot aan de voorwaarden voldaan is. Maximaal mag echter slechts 10 maal verdund worden. Indien het DOC gehalte hoger blijft dan 10 mg/l wordt de 10-voudige verdunning als dusdanig gemeten en wordt in het verslag aangegeven dat de bekomen AOX-waarde als gevolg van een te hoog DOC gehalte mogelijk onderschat is. Voor de bepaling van het DOC gehalte wordt verwezen naar WAC/III/D/050.

7.2 ADSORPTIE AAN ACTIEVE KOOL

- Breng in een erlenmeyer van 250 ml, na voorafgaande testen van het watermonster (7.1), 100 ml van het gehomogeniseerde water ofwel het verdunde watermonster
- Voeg 5 ml nitraatstockoplossing (5.7) toe.
- Voeg ± 50 mg actieve kool toe en schud het geheel gedurende minstens 1 uur.

- Installeer een frit in de filtreereenheid en breng het actieve kool/watermengsel kwantitatief hierin over en filtreer onder druk (2 bar).
- Was de filterkoek met in totaal 25 ml nitraatwasoplossing 0.01M (5.9), opgebracht in verschillende porties; spoel na met 25 ml ultrapuur water.
- Verwijder onder druk het waswater uit de actieve kool.
- Plaats de frit met actieve kool omgekeerd in het filtersysteem, spoel onder druk de actieve kool van de frit met 50 ml NaNO₃ 0.04M wasoplossing (5.8) en vervolgens 50 ml water en vang het geheel op in een erlenmeyer.
- Schud het geheel gedurende 30 min.
- Installeer de frit opnieuw in de filtreereenheid en filtreer onder druk.
- Was de filterkoek met in totaal 25 ml nitraatwasoplossing 0.01M (5.9), opgebracht in verschillende porties; spoel na met 25 ml ultrapuur water.
- Verwijder onder druk zoveel mogelijk het waswater uit de actieve kool.
- Breng de frit met actieve kool over naar de inlaatmodule van het meettoestel.

7.3 VERBRANDING EN COULOMETRISCHE TITRATIE

Voor de bediening en instellingen van de coulometer wordt verwezen naar de handleiding van het apparaat. De verbranding gebeurt bij een temperatuur van minstens 950°C en bij een zuurstofstroom van ca 150 ml/min.

Registreer na verbranding voor de blanco's (9.1), de monsters en controlemonsters (9.3) de gemeten waarde van de argentometrische titratie, weergegeven in Coulomb, of de door de software van het apparaat berekende concentratie in µg Cl/l.

Voor monsters met een AOX waarde hoger dan 250 µg Cl/l dient een verdunning ingezet te worden.

8 BEREKENING

Het adsorbeerbaar organisch halogeengehalte wordt berekend als:

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

met

C_{Cl} = chloorconcentratie (µg Cl/l)

C = aantal Coulomb (mC)

V = aangewende monstervolume (ml)

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

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

De AOX waarden bekomen voor de monsters worden verminderd met de waarde van de procedureblanco (zie 9.1).

9 KWALITEITSCONTROLE

9.1 BLANCOBEPALINGEN

9.1.1 ACTIEVE KOOL BLANCO

Bij elke nieuwe batch actieve kool, verbrand \pm 50 mg onbeladen actieve kool. De waarde van 10 $\mu\text{g Cl}$ per gram actieve kool mag niet overschreden worden (resulteert in een AOX gehalte van 5 $\mu\text{g Cl/l}$)

9.1.2 PROCEDUREBLANCO

Analyseer bij elke meetreeks 100 ml aangezuurd water waaraan 5 ml nitraatstockoplossing werd toegevoegd. De AOX waarde van de procedureblanco moet $<10 \mu\text{g Cl/l}$ (in de praktijk zijn waarden $< 5 \mu\text{g Cl/l}$ haalbaar). **De resultaten van stalen dienen gecorrigeerd te worden voor de procedureblanco.**

9.1.3 CONTROLE VAN DE WASSTAP

Analyseer bij elke meetreeks 100 ml aangezuurd water waaraan 5 ml nitraatstockoplossing en 3 g/l anorganische chloriden werd toegevoegd. De AOX waarde van de procedureblanco moet $<15 \mu\text{g Cl/l}$.

~~Opmerking: In geval van zoutbelaste afvalwaters dient als test voor het goede verloop van de wasstappen een blancobepaling te gebeuren aan de hand van een water waaraan 3 g/l anorganische chloriden toegevoegd werden. De verhoging van de AOX waarde mag maximaal 10 $\mu\text{g Cl/l}$ bedragen in vergelijking met deze van een zoutloos water. De procedure laat evenwel geen aftrek toe van de aldus bekomen blancowaarde.~~

9.2 CONTROLE VAN DE TITRATIECEL

Controleer voor elke meetreeks de goede werking van de titratiecel door rechtstreekse injectie van 50 tot 80 μl van de chloride controle-oplossing (5.4). 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 volume geïnjecteerd (in liter)

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

F = de Faraday constante (96 484,56 C/mol).

De gemeten waarde mag maximaal 3% afwijken van de theoretische waarde.

9.3 CONTROLE VAN DE AOX METING

Controleer bij elke meetreeks de volledige procedure door analyse van de p-chloorfenol controle-oplossing (5.14). De meetwaarde mag maximaal 15% afwijken van de theoretische waarde.

10 RAPPORTERING

Vermeld in het verslag:

- het AOX gehalte in $\mu\text{g Cl/l}$

- het DOC gehalte in mg/l
- De rapporteergrens bedraagt maximaal 20 µg Cl/l.

11 REFERENTIES

ISO 9562:2004: *Water quality – Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)*