

Gesloten microgolfoven destructiemethode met salpeterzuur, zoutzuur en waterstoffluoride

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Monsterbehandeling	3
3	Opmerkingen	3
4	Apparatuur en materiaal	3
5	Reagentia	4
6	Microgolfoven ontsluiting met vermogenscontrole	4
7	Microgolfoven ontsluiting met temperatuurscontrole bij 175°C	6
8	Kwaliteitscontrole	7
9	Referenties	7
	BIJLAGE A Procedure om de relatie tussen microgolfoven vermogen en temperatuur te bepalen bij vermogen-gecontroleerde systemen met drukmeting	8
	<i>A.1 Vermogenskalibratie</i>	<i>8</i>
	<i>A.2 Temperatuurskalibratie</i>	<i>9</i>

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.3 van februari 2013.

Deze methode beschrijft de microgolfoven ontsluitingsprocedure met een zuurmengsel van HF of HBF₄, HNO₃ en HCl voor de ontsluiting van bodem, vaste en pasteuze afvalstoffen. Bij de destructie worden de elementen 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.

Als gelijkwaardige analysetechniek voor de directe bepaling van Hg in bodemmonsters kan volgende methode worden toegepast:

- EPA 7473:1998 Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry

2 MONSTERBEHANDELING

De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B en de monstervoorbehandeling in CMA/5/B.2 t.e.m. CMA/5/B.6. De analyse wordt uitgevoerd op gedroogd en gemalen/verfijnd monster.

3 OPMERKINGEN

- Bij de destructie wordt gebruik gemaakt van waterstoffluoride of tetrafluorborzuur. Het gebruik van glaswerk bij de destructie 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.
- Afhankelijk van de concentratie van het te bepalen element, dient de nodige zorg besteed te worden aan het reinigen van de recipiënten. Reinigen met zuur is aanbevolen.
- Omwille van de vluchtigheid van sommige componenten is het belangrijk dat het monster voor destructie niet verwarmd wordt. Vluchtige reactieproducten kunnen gevormd worden tijdens de ontsluiting en mogen niet ontsnappen.
- Bij gebruik van deze destructiemethode kan een deel van het monster onoplosbaar blijven of kunnen er onoplosbare zouten gevormd worden.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 analytische balans (0.1 mg nauwkeurig)
- 4.2 pipetten
- 4.3 maatkolven (plastic)
- 4.4 filtreersysteem in plastic
- 4.5 membraanfilters 0,45 µm
- 4.6 microgolfoven. De microgolfoven is voorzien van een programmeerbaar vermogen dat kan ingesteld worden binnen ± 10 W van het vereiste vermogen. Typisch kan een vermogen tot

1500 W worden ingesteld. Indien nodig, kalibreer de microgolfoven volgens de instructies van de leverancier.

Opmerking: De microgolfoven is bij voorkeur uitgerust met een temperatuurs- en/of drukcontrole.

Opmerking: De procedure om de relatie te bepalen tussen microgolf vermogen en temperatuur is beschreven in bijlage A.

- 4.7 verwarmeenheid instelbaar tot minstens 175°C ± 5°C. Een laboratorium microgolfoven uitgerust met een temperatuurs- controlemechanisme wordt gebruikt. De microgolf ontsluitingseenheid moet in staat om de temperatuur met een nauwkeurigheid van ± 2,5 ° C te controleren en automatisch het microgolf vermogen aan te passen binnen 2 s van meten.

Opmerking: De nauwkeurigheid van het temperatuur meetsysteem moet periodiek (minstens 1x/jaar) gecontroleerd worden bij verhoogde temperatuur volgens de instructies van de fabrikant. De controle-eis dient te voldoen aan de specificaties van de leverancier. Indien nodig, moet het temperatuur meetsysteem van de microgolf worden gekalibreerd.

- 4.8 ontsluitingsrecipiënten, deze moeten temperatuur- en drukresistent zijn en geschikt zijn om het monster-zuurmengsel te kunnen bevatten (inert materiaal bv. PTFE, kwarts)

5 REAGENTIA

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

- 5.1 zoutzuur, HCl 30% Suprapur, d =1.15
5.2 waterstoffluoride, HF 40% Suprapur, d =1.13
5.3 **tetrafluorborzuur, HBF₄ minimaal 38% Suprapur, d =1.25**
5.4 salpeterzuur, HNO₃ 65 % Suprapur, d =1.40
5.5 salpeterzuur, HNO₃ extra pure 65 %, d =1.40 (reiniging materiaal)
5.6 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.
5.7 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).

6 MICROGOLFOVEN ONTSLUITING MET VERMOGENSCONTROLE

Weeg 0,2 à 0,5 g van het monster tot op 0,1 mg nauwkeurig, in het teflon ontsluitingsrecipiënt. Indien nodig, bevochtig het monster met een kleine hoeveelheid ultrapuur water. Voeg daarna 6 ml HCl , 2 ml HNO₃ en [2 ml HF of 2 ml HBF₄] toe aan de monsters.

Indien er zich een hevige reactie voordoet bij toevoegen van de zuren, laat men de reactie eerst uitwerken.

Binnen 1 reeks ontsluitingen mag maar 1 reactiemengsel en een vergelijkbaar matrixtype worden gebruikt om te zorgen voor identieke reactie-omstandigheden.

Sluit de recipiënten af en plaats de recipiënten met hun beschermingsmantels in de carrousel. Vul alle posities van de carrousel. Indien niet alle posities zijn ingenomen door monsters, vul de resterende recipiënten met eenzelfde hoeveelheid zuurmengsel. Plaats de carrousel in de microgolfoven. Start het ontsluitingsprogramma volgens de specificaties van de leverancier. Voor een carrousel met 6 plaatsen kan volgend programma worden gebruikt:

Tabel 1 Vermogen programma voor vermogen gecontroleerde microgolfovens

STAP 1	
6 ml HCl, 2 ml HNO ₃ en [2 ml HF of 2 ml HBF ₄]	
Tijd (min)	Vermogen (W)
2	250
2	0
5	250
5	400
5	500

Commercieel beschikbare microgolfovens kunnen meer of minder monsterposities bevatten. Om vergelijkbare reactiecondities te garanderen, moet het vermogen programma aangepast worden volgens de specificaties van de fabrikant.

Nadat stap 1 van het programma beëindigd is, laat men de recipiënten afkoelen om verliezen van mogelijk aanwezige vluchtige elementen zoals Hg of As te vermijden. Open voorzichtig de recipiënten en laat eventuele gassen voorzichtig ontsnappen in een trekkast.

Enkel bij gebruik van HF:

Voeg vervolgens 22 ml van de boorzuoroplossing toe en sluit de recipiënten terug af.

Verwarm de monsters nogmaals door ze gedurende 3 minuten bij 300 Watt in microgolfoven te plaatsen.

STAP 2	
22 ml H ₃ BO ₃	
Tijd (min)	Vermogen (W)
3	300

Nadat het programma beëindigd is laat men de recipiënten voldoende afkoelen. Open voorzichtig de recipiënten en laat eventuele gassen voorzichtig ontsnappen in een trekkast.

Indien het destruaat nog deeltjes bevat die kunnen storen op de meting (verstopping van de verstuivers) dan moet het destruaat eerst gefiltreerd worden.

Breng het monster kwantitatief over in een geschikte maatkolf. Spoel de inhoud van de recipiënten na met een weinig ultra puur water en leng aan tot de maatstreep.

Opmerking: Indien boor bepaald dient te worden in het destruaat mag geen boorzuur toegevoegd worden.

Opmerking: 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/HBF₄. 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/HBF₄ 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.

7 MICROGOLFOVEN ONTSLUITING MET TEMPERATUURSCONTROLE BIJ 175°C

Weeg 0,2 à 0,5 g van het monster tot op 0,1 mg nauwkeurig, in het teflon ontsluitingsrecipiënt. Indien nodig, bevochtig het monster met een kleine hoeveelheid ultrapuur water. Voeg daarna 6 ml HCl, 2 ml HNO₃ en [2 ml HF of 2 ml HBF₄] toe aan de monsters.

Indien er zich een hevige reactie voordoet bij toevoegen van de zuren, laat men de reactie eerst uitwerken.

Binnen 1 reeks ontsluitingen mag maar 1 reactiemengsel en een vergelijkbaar matrixtype worden gebruikt om te zorgen voor identieke reactie-omstandigheden.

Sluit de recipiënten af en plaats de recipiënten met hun beschermingsmantels in de carrousel. Vul alle posities van de carrousel. Indien niet alle posities zijn ingenomen door monster, vul de resterende recipiënten met een zelfde hoeveelheid zuurmengsel. Plaats de carrousel in de microgolfoven.

Verhoog de temperatuur van de ontsluitingsoplossing met een snelheid van ongeveer 10 à 15°C/min tot een temperatuur van 175°C \pm 5°C.

Opmerking 1: Te snelle verhoging van de temperatuur kan leiden tot exotherme reacties wat kan resulteren in het openen van de drukveiligheidsklep en het verlies aan analieten.

Opmerking 2: De temperatuur wordt op minstens 1 positie in de carrousel gecontroleerd.

Houd de ontsluitingsoplossing voor een periode van 10 min \pm 1 min bij 175°C. Laat de recipiënten afkoelen om verliezen van mogelijk aanwezige vluchtige elementen zoals Hg of As te vermijden. Open voorzichtig de recipiënten en laat eventuele gassen voorzichtig ontsnappen in een trekkast.

Enkel bij gebruik van HF:

Voeg vervolgens 22 ml van de boorzuroplossing toe, sluit de recipiënten terug af en verwarm nogmaals gedurende 3 minuten in de microgolfoven bij een temperatuur overeenkomend met een vermogen van minimaal ± 300 W.

Laat de recipiënten afkoelen om verliezen van mogelijk aanwezige vluchtige elementen zoals Hg of As te vermijden. Open voorzichtig de recipiënten en laat eventuele gassen voorzichtig ontsnappen in een trekkast.

Indien het destruaat nog deeltjes bevat die kunnen storen op de meting (verstopping van de verstuivers) dan moet het destruaat eerst gefiltreerd worden.

Breng het monster kwantitatief over in een geschikte maatkolf. Spoel de inhoud van de recipiënten na met een weinig ultra puur water en leng aan tot de maatstreep.

Opmerking: Indien boor bepaald dient te worden in het destruaat mag geen boorzuur toegevoegd worden.

Opmerking: 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/HBF₄. 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/HBF₄ 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 KWALITEITSCONTROLE

- Bij iedere reeks monsterontsluitingen dient er een procedureblanco en een onafhankelijk controlemonster te worden meegenomen. Die bevat enkel de reagentia en doorloopt dezelfde procedure als de monsters.
- Bij elk monster wordt bij voorkeur een interne standaard (zoals In, Rh, Y, etc) toegevoegd om het ontsluitingsrendement te controleren.
- Afhankelijk van het type ontsluitingssysteem dient minstens 1x per jaar een vermogen- en/of temperatuurskalibratie van het microgolfovensysteem te worden uitgevoerd. De controle/kalibratie-eis dient te voldoen aan de specificaties van de fabrikant.

9 REFERENTIES

- NBN EN 13656:2002 Characterization of waste - Microwave assisted digestion with hydrofluoric (HF), nitric (HNO₃) and hydrochloric (HCl) acid mixture for subsequent determination of elements.
- NBN EN 16174:2012 Sludge, treated biowaste and soil – Digestion of aqua regia soluble fractions of elements.
- *Evaluation of different microwave digestion procedures for soil and waste samples*, C. Vanhoof, F. Beutels, W. Brusten, K. Duyssens, W. Wouters and K. Tirez, VITO report 2015/SCT/R/0026, https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/2014_Report_digestion_methods_for_soil_and_waste_samples.pdf, January 2015.

BIJLAGE A PROCEDURE OM DE RELATIE TUSSEN MICROGOLFOVEN VERMOGEN EN TEMPERATUUR TE BEPALEN BIJ VERMOGEN-GECONTROLEERDE SYSTEMEN MET DRUKMETING

Voor temperatuurs-gecontroleerde systemen is deze kalibratie procedure niet nodig.

Vershillende gesloten microgolfoven systemen zijn eerder vermogens-gecontroleerd dan temperatuurs-gecontroleerd. Deze toestellen hebben de mogelijkheid om de druk op het ontsluitingsrecipiënt te meten. In paragraaf A.1 en A.2 zijn de procedures beschreven om de relatie tussen vermogen en temperatuur te bepalen.

A.1 Vermogenskalibratie

De vermogenskalibratie moet periodiek (minstens 1x per jaar) uitgevoerd worden en dient te voldoen aan de specificaties van de leverancier.

De kalibratie methode die nodig is hangt af van het type elektronisch systeem dat door de producent wordt gebruikt om lage vermogens te genereren. Maar weinig systemen hebben een accurate lineaire relatie tussen percentages uitgaand vermogen en geabsorbeerd vermogen. Indien lineaire circuits werden gebruikt kan de kalibratiecurve worden opgesteld door een tweepunts-kalibratie. Anders is er een meer-punts-kalibratie vereist.

Bij een meer-punts-kalibratie wordt het geabsorbeerde vermogen bepaald aan de hand van een reeks verschillende vermogensinstellingen waarbij er verschillende punten worden genomen in het relevante werkingsgebied. Non-lineariteit komt vaak voor in het hogere gedeelte van de kalibratie.

Om te bepalen of er al dan niet een tweepunts- of een meer-punts-kalibratie gebruikt moet worden wordt volgende methode toegepast.

Meet het vermogen bij 100 % en 50 % zoals hieronder wordt beschreven. Bereken de vermogensinstelling overeenstemmend met het vereiste vermogen uit de kalibratie. Meet het geabsorbeerde vermogen bij die partiële vermogensinstelling. Het geabsorbeerde gemeten vermogen mag maar maximaal 50 W verschillen met het ingestelde vermogen, indien het meer is moet de meer-punts-kalibratie gebruikt worden.

Het geabsorbeerde vermogen wordt als volgt bepaald:

Breng een hoeveelheid water, bijvoorbeeld 1000 g, op kamertemperatuur in een beker die niet significant microgolflstralen absorbeert (polyetheen of polypropreen, géén glas).

Meet de temperatuur tot op $\pm 0,1$ °C.

Plaats de beker in de microgolfoven, op een plaats waar de monsters zich ook bevinden.

Laat de microgolfoven op een bepaald specifiek vermogen werken gedurende een bepaalde periode (bijvoorbeeld 2 min).

Verwijder de beker en roer goed.

Meet de temperatuur tot op $\pm 0,1$ °C.

Bepaal het vermogen P, uitgedrukt in Watt, met volgende vergelijking:

$$P = \frac{\Delta T * m * c_p}{t}$$

Waarbij:

ΔT het verschil in temperatuur is, uitgedrukt in °C, tussen begin- en eindtemperatuur,
m de massa water uitgedrukt in g,
 c_p de specifieke warmtecapaciteit bij constante druk voor water [= 4,18 J/(g*°C)],
t de tijd, uitgedrukt in seconden.

A.2 Temperatuurskalibratie

Meet, bij constante kamertemperatuur T_a , de ontsluitingsdruk p, uitgedrukt in kPa, bij verschillende vermogensinstellingen. Gebruik makend van 25,0 ml ± 0,1 ml ultra puur water gemengd met dezelfde volumes zoutzuur en salpeterzuur gebruikt bij de ontsluiting.

Gebruik alle posities in de oven en gebruik een identiek monster voor alle posities.

Bereken de ontsluitingstemperatuur T_d , uitgedrukt in °C, overeenkomstig met de druk p, uitgedrukt in kPa, van de verdunde aqua regia met behulp van volgende vergelijking:

$$T_d = 38,9 + 3,00 * (\ln p)^2$$

Bepaal voor elke vermogensinstelling het corresponderende microgolfvermogen met behulp van de vergelijking uit paragraaf A.1.

Zet voor de kalibratie de ontsluitingstemperatuur uit in functie van het microgolfvermogen.

De temperatuurskalibratie moet steeds geherevalueerd worden als er een wijziging gebeurt in het microgolfovensysteem. Dit kan zijn, een ander type ontsluitingsrecipiënt, een andere monster/zuur-verhouding of een ander ontsluitingsvolume.

Het bepalen van de relatie tussen de temperatuur en het vermogen voor de monsterontsluiting wordt steeds als volgt opgebouwd:

- Kies de ontsluitingstemperatuur T_d .
- Bereken het benodigde vermogen voor deze temperatuur aan de hand van de hierboven opgestelde temperatuurskalibratie.
- Bereken de vermogensinstelling aan de hand van de vergelijking uit paragraaf A.1.

Opmerkingen:

De procedure is enkel bruikbaar voor temperaturen lager dan 120 °C, wegens de invloed van de uitzetting van de lucht in het ontsluitingsrecipiënt.

Vermogengecontroleerde microgolfenergie doet de ontsluitingstemperatuur stijgen boven kamertemperatuur. Hierdoor is de temperatuurskalibratie enkel geldig voor de kamertemperatuur tijdens de kalibratie. Indien de kamertemperatuur tijdens de ontsluitingen verschilt, zal de actuele temperatuur $T_{a,monster} - T_{a,cal}$ hoger zijn dan berekend. .