

1 TOEPASSINGSGEBIED

Bepaling van purgeerbare organisch gebonden halogenen die meer dan 10 µg/l aan organisch gebonden halogenen Cl, Br, I (bepaald als chloride) bevatten.

2 PRINCIPE

Organisch gebonden halogenen worden onder strikte omstandigheden uit het waterstaal gepurgeerd en in een zuurstofstroom verbrand. Het gevormde waterstofhalogenide wordt coulometrisch getitreerd.

3 OPMERKINGEN

- Bij de staalname kunnen storingen van anorganische halogeenvverbindingen verminderd worden door toevoeging van een reductiemiddel, bijvoorbeeld Na₂SO₃.
- Minerale oliën vertragen het uitblazen en dit kan leiden tot een te laag resultaat.
- Surfactanten kunnen storen door schuimvorming.
- Bij de detectie kunnen elementair jood en broom tot een te laag resultaat leiden.
- De absolute POX-hoeveelheid in de meetcel mag niet hoger zijn dan 25 µg Cl; anders moet het monster verdund worden.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

4.1 APPARATUUR

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

- een thermostatiseerbare purgeereenheid
- 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. Purgeerflesjes voorzien van een stop met schroefdraad en bijhorend septum

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

5.1 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

Alle gebruikte reagentia hebben een "pro analyse" (p.a.) zuiverheidsgraad, het gebruikte water is ultrapuur water.

- 5.1.1. Ethanol (96 % of zuiverder).
- 5.1.2. Dichloormethaan standaardoplossing van ± 1000 mg Cl/l: ongeveer 0,06 g DCM toevoegen aan ongeveer 50 ml ethanol; de exacte concentratie dient gekend te zijn
- 5.1.3. Dichloormethaan-werkoplossing ± 100 mg Cl/l : een 10-voudige verdunning maken van de stockoplossing in ultrapuur water; deze oplossing is beperkt houdbaar.
- 5.1.3. Zuurstof, O₂
- 5.1.4. Electrolietoplossing titratiecel : breng 187,5 ml azijnzuur in een maatkolf van 250 ml en leng aan tot aan de maatstreep met Milli-Q water.
- 5.1.5. Voor de celtest : natriumchloride of zoutzuur oplossing 0.01M (de concentratie dient exact gekend te zijn).
- 5.1.6. Salpeterzuur, HNO₃ 65%.
- 5.1.7. Salpeterzuur, HNO₃ 10M : breng 69,2 ml HNO₃ in een maatkolf van 100 ml en leng aan met ultrapuur water tot aan de maatstreep.

6 PROCEDURE

6.1 MONSTERNEMING EN VOORBEREIDING

- Gebruik glaswerk dat goed afsluitbaar is.
- De flessen met zo weinig mogelijk turbulentie en randvol bemonsteren en zorgvuldig afsluiten.
- De pH op 2 brengen door aanzuren met HNO₃.
- De analyse zo snel mogelijk uitvoeren; de monsters zijn maximaal **2 weken** houdbaar in het donker bij 4°C (zie WAC/I/A/010).

6.2 MONSTEROPWERKING

- Daar het in principe mogelijk is dat er door het purgeren explosieve stoffen ontstaan, is het raadzaam om de nodige veiligheidsmaatregelen te nemen.
- Er wordt 100 ml van het monster in een speciaal daarvoor voorzien purgeerflesje gebracht (4.2.1.)

6.3 VERBRANDING EN COULOMETRISCHE TITRATIE

- Voor de bediening en instellingen van de coulometer wordt verwezen naar de handleiding van het apparaat.
- Het monster wordt eerst in de POX module gedurende 15 minuten opgewarmd tot een temperatuur van 60°C.

- Vervolgens wordt er gedurende 15 minuten gepurgeerd met O₂ en worden de gepurgeerde verbindingen afgeleid naar de verbrandingsbuis. De verbranding gebeurt bij minstens 950°C onder een zuurstofstroom van ca 150 ml/min.
- Na nog eens 5 minuten wordt de meting afgebroken.
- 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.
- Voor monsters met een POX waarde hoger dan 250 µg Cl/l dient een verdunning ingezet te worden.

7 BEREKENING

De berekening van het purgeerbaar organisch halogeengehalte gebeurt op basis van de onderstaande formule :

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

met

- C_{Cl} = chloorconcentratie (µg/l)
- C = aantal Coulomb (mC)
- V = in bewerking genomen monstervolume (ml)
- M = atoommassa Cl (35,4527 g/mol)
- F = constante van Faraday (96484,56 C/mol)

8 KWALITEITSCONTROLE

8.1 BLANCO BEPALINGEN

Voer een procedureblanco uit door de POX te bepalen van 100 ml aangezuurd water (met HNO₃ 10M). De blancowaarde mag niet hoger zijn dan 3 µg Cl/l.

8.2 CONTROLE VAN DE TITRATIECEL

Controleer dagelijks de goede werking van de titratiecel door rechtstreekse injectie van 50-80 µl van de 0.01 mM chloride controle-oplossing (5.1.5). 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).

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

8.3 CONTROLE VAN DE POX PROCEDURE

Dopeer 100 µl van de DCM werkstandaard (5.1.3.) aan 100 ml aangezuurd water en voer de POX meting uit. De terugvinding moet gelegen zijn tussen 90-110% liggen.

9 REFERENTIES

- DIN H25, 1989: Bestimmung der ausblasbaren, organisch gebundenen Halogene (POX)