

Adsorbeerbare organische halogeenverbindingen (AOX) in water

INHOUD

1	TOEPASSINGSGEBIED	3
2	OPMERKINGEN	3
3	PRINCIPE	3
4	APPARATUUR EN MATERIAAL	4
4.1	<i>Apparatuur</i>	4
4.2	<i>Materiaal</i>	4
5	REAGENTIA EN OPLOSSINGEN	4
6	MONSTERNEMING EN VOORBEHANDELING	5
7	PROCEDURE	6
7.1	<i>Verdunning ifv gehalte anorganische chloriden en DOC</i>	6
7.2	<i>Adsorptie aan actieve kool</i>	6
7.3	<i>Verbranding en coulometrische titratie</i>	7
8	BEREKENING	7
9	KWALITEITSCONTROLE	8
9.1	<i>Blancobepalingen</i>	8
9.1.1	<i>Actieve kool blanco</i>	8
9.1.2	<i>Procedureblanco</i>	8
9.2	<i>Controle van de titratiecel</i>	8
9.3	<i>Controle van de AOX bepaling</i>	8
9.3.1	<i>Initiële controle</i>	8
9.3.2	<i>Dagelijkse controle</i>	8
9.3.3	<i>Matrix-additie</i>	9
9.3.4	<i>Duplobepaling</i>	9
10	RAPPORTERING	9
11	REFERENTIES	9

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt procedure WAC/IV/B/011 van oktober 2019 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) bevatte. Deze procedure is gebaseerd op ISO 9562:2004.

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 filtreren en vervolgens beide fracties afzonderlijk te meten.
- Hoge AOX-waarden kunnen voortkomen van de aanwezigheid van actief chloor (bv. Cl_2 , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_2 , 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 wordt voorkomen door toevoegen van natriumsulfiet 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.
- Hoge DOC gehalten kunnen leiden tot onderschatting van het AOX-gehalte a.g.v. niet-kwantitatieve adsorptie van de organohalogeenverbindingen. Waters met DOC-gehalten hoger dan 100 mg/l worden verdund.
- Hoge gehalten aan anorganische halogeniden kunnen oorzaak zijn van overschatting van het AOX gehalte. Waters met halogeniden gehalten hoger dan 1 g/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 natriumnitraat aan het watermonster en door een behandeling van de actieve kool met een natriumnitraatoplossing 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. Kwartsfritten voor het affiltreren van actieve kool

Opm.: kwartsfritten 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 kwartsfritten bewaren in een moffeloven bij 800°C.

Opm.: alternatief kunnen polycarbonaat of andere membraanfilters (bv. 25 mm diameter en poriëngrootte 0.45 µm) gebruikt worden.

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 10 tot 50 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 Natriumnitraat, 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, Na_2SO_3
- 5.11 Natriumsulfietoplossing 1 M: los 126 g Na_2SO_3 op in 1000 ml water
- 5.12 p-Chloorfenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$.
- 5.13. p-Chloorfenol stockoplossing (1 mg Cl/l): breng 725 mg p-chloorfenol in een maatkolf van 1 l, leng aan met H_2O tot aan de maatstreep (200 mg Cl/l). Pipetteer 5 ml van voorgaande oplossing in een maatkolf van 1 l en leng aan met H_2O tot aan de maatstreep.
- 5.14 p-Chloorfenol controle-oplossingen (20, 50, 100, 200, 250 μg Cl/l): pipetteer resp. 20, 50, 100, 200 en 250 ml van de oplossing van 1 mg/l (5.13) in een maatkolf van 1 l en voeg H_2O toe tot aan de maatstreep.
- 5.15 Kaliumiodide.
- 5.16 Zetmeeloplossing, 1%.

6 MONSTERNEMING EN VOORBEHANDELING

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar WAC/I/A/010.

Opmerkingen:

- De aanwezigheid van actieve chloor dient na additie van natriumsulfiet op de volgende wijze nagegaan worden: breng enkele druppels van het aangezuurde monster in een reageerbuis, voeg enkele kristallen KI (5.15) toe en vervolgens de zetmeeloplossing (5.16); een blauwe kleur wijst op de aanwezigheid van actieve chloor; bemerk evenwel dat ook andere oxidantia met voldoende oxidatiepotentiaal dezelfde reactie kunnen geven.
- Analyseer de monsters ten vroegste 8 u na aanzuren en ten laatste binnen 2 weken na de monsterneming.
- Breng voorafgaand aan de deelmonsterneming het monster op kamertemperatuur en homogeniseer door roeren of schudden.

~~• Gebruik uitsluitend glazen monsterflessen. Indien toch PE of PP flessen zouden gebruikt zijn dient dit als opmerking in het verslag aangegeven te worden.~~

~~Voeg bij de monsterneming 10 ml van de natriumsulfiet oplossing (5.11) toe per liter watermonster. Vul de fles volledig zonder vrije dampruimte.~~

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar WAC/I/A/010.

Opmerking:

~~De aanwezigheid van actieve chloor dient na additie van natriumsulfiet op de volgende wijze nagegaan worden: breng enkele druppels van het aangezuurde monster in een reageerbuis, voeg enkele kristallen KI (5.15) toe en vervolgens de zetmeeloplossing (5.16); 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 en ten laatste 24u na de monsterneming, per liter monster 10 ml uit de monsterfles en voeg 10 ml geconcentreerd salpeterzuur (5.2) toe. Controleer of de $\text{pH} < 2$. Voeg desnoods bijkomend salpeterzuur toe.~~

~~Bewaar de aangezuurde stalen bij 4°C.~~

~~Analyseer de monsters ten vroegste 8 u na aanzuren en ten laatste binnen 2 weken na de monsterneming.~~

~~Breng voorafgaand aan de deelmonsterneming het monster op kamertemperatuur en homogeniseer door roeren of schudden.~~

7 PROCEDURE

Opm.: De opwerking en meting van de monsters dient te gebeuren in een afzonderlijke laboruimte, vrij van mogelijke bijdrage van gehalogeneerde substanties.

7.1 VERDUNNING IFV GEHALTE ANORGANISCHE CHLORIDEN EN DOC

Het te analyseren watermonster mag maximaal 1 g/l halogeniden en maximaal 100 mg/l opgeloste organisch gebonden koolstof (DOC) bevatten. Bij hogere gehalten moet het monster verdund worden met water (aangezuurd met HNO_3 tot pH 2) tot aan de voorwaarden voldaan is. De verdunningsfactor wordt afgerond tot op de eerstvolgende eenheid, de maximale verdunningsfactor bedraagt 20 en er wordt niet meer verdund dan nodig, zie voorbeelden in onderstaande tabel.

Voor de bepaling van het halogenide gehalte wordt verwezen naar de spectrofotometrische bepaling met de thiocynaatmethode (bv. WAC/III/C/002) en de titrimetrische methode.

Voor de bepaling van het DOC gehalte wordt verwezen naar WAC/III/D/050 (de filtratie over een 0.45 μm membraanfilter wordt uitgevoerd in het laboratorium).

Tabel 1: voorbeelden van verdunning

Gehalte anorg. chloriden (g/l)	Gehalte DOC (mg/l)	Berekende verdunningsfactor	Toe te passen verdunningsfactor
1.5	50	1.5	2
0.8	135	1.35	2
3.5	200	3.5	4
25	250	25	20
5	5000	50	20

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 (of filter) 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 NaNO_3 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.

Opm.: Indien de actieve kool suspensie zich moeilijk laat filtreren omwille van de aanwezigheid van fijne gesuspendeerde deeltjes kan het watermonster voorafgaand verdund worden (voor zover dit nog niet gebeurd is omwille van halogenide of DOC gehalte). Alternatief wordt afgefiltreerd over een glasvezelfilter, gedecanteerd of gecentrifugeerd. Geef in het verslag aan dat de bepaling gebeurd is op een resp. gefiltreerd, gedecanteerd of gecentrifugeerd monster wegens moeilijkheden bij de afzondering van de actieve kool. Vermeld ook, in geval van afzondering van de deeltjes, dat het AOX resultaat enkel betrekking heeft op de opgeloste organohalogen fractie.

Opm.: Vermijd volledig drogen van de actieve kool na filtratie om contaminatie vanuit de labo-omgeving te vermijden.

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 (al dan niet verdund) met een AOX waarde hoger dan 250 µg Cl/l dient een verdunning ingezet te worden.

8 BEREKENING

Voor de berekening van de AOX waarde voor monsters en controlemonsters (9.3) wordt rekening gehouden met de opgemeten waarde voor de procedureblanco (9.1) en het volume watermonster dat ingezet werd. Het adsorbeerbaar organisch halogeengehalte wordt berekend als:

$$C_{Cl}(AOX) = \frac{(Q_m - Q_b) \cdot M}{V \cdot F} \cdot 10^6$$

met

$C_{Cl}(AOX)$ = concentratie adsorbeerbaar organisch gebonden halogeen (µg Cl/l)

Q_m = aantal Coulomb (mC) gemeten voor het (verdunde) monster

Q_b = aantal Coulomb (mC) gemeten voor de procedureblanco

V = aangewende monstervolume (ml)

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

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

9 KWALITEITSCONTROLE

9.1 BLANCOBEPALINGEN

9.1.1 ACTIEVE KOOL BLANCO

Bij elke nieuwe batch actieve kool, verbrand ± 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 en 0.1 g chloride (0.164 g NaCl) werd toegevoegd. De procedureblanco dient dezelfde behandeling te ondergaan als de stalen. De AOX waarde van de procedureblanco moet kleiner zijn dan $15 \mu\text{g Cl/l}$. De resultaten van de monsters dienen gecorrigeerd te worden voor de procedureblanco.

9.2 CONTROLE VAN DE TITRATIECEL

Controleer voor elke meetreeks de goede werking van de titratiecel door rechtstreekse injectie van 50 tot $80 \mu\text{l}$ van de chloride controle-oplossing (5.4). Bepaal de hoeveelheid getransfereerde lading Q en vergelijk met de theoretische lading Q_t , berekend als:

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

met

V = het geïnjecteerd volume chloride-oplossing (in liter)

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

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

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

9.3 CONTROLE VAN DE AOX BEPALING

9.3.1 INITIËLE CONTROLE

Een initiële controle wordt halfjaarlijks en na een ernstige instrumentele ingreep uitgevoerd.

Analyseer een blancomonster (9.1.2) en tenminste 5 controle-oplossingen (5.14), waaraan 0.1 g chloride (0.164 g NaCl)/100 ml werd toegevoegd, en vergelijk de gemeten AOX-waarden met de nominale waarden. Het resultaat van de controle is aanvaardbaar indien de correlatiecoëfficiënt minstens 0.995 bedraagt en de helling van de rechte gelegen is tussen 0.95 en 1.05.

9.3.2 DAGELIJKSE CONTROLE

Controleer bij elke meetreeks de volledige procedure door analyse van de p-chloorfenol controle-oplossing van $100 \mu\text{g Cl/l}$ (5.14), waaraan 0.1 g chloride (0.164 g NaCl)/100 ml werd toegevoegd. De gemeten waarde mag maximaal 15% afwijken van de theoretische waarde.

9.3.3 MATRIX-ADDITIE

Analyseer bij elke meetreeks een monster geselecteerd uit de lopende of vorige meetreeks, waaraan een relevante hoeveelheid p-chloorfenol stockoplossing werd toegevoegd (de toegevoegde concentratie dient minstens de originele concentratie te bedragen). Bepaal de AOX-waarden en hieruit de gemiddelde terugvinding; de waarde voor de gemiddelde terugvinding dient gelegen te zijn tussen 75% en 125%.

9.3.4 DUPLOBEPALING

Analyseer bij elke meetreeks een monster in duplo. Het relatief verschil tussen de duplowaarden (verschil/gemiddelde*100) bedraagt maximaal 20%.

10 RAPPORTERING

Vermeld in het verslag:

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

De rapporteergrens bedraagt voor onverdunde waters maximaal $20 \mu\text{g Cl/l}$. Voor verdunde waters wordt de rapporteergrens verhoogd met de verdunningsfactor.

11 REFERENTIES

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