

Bepaling van tetrachlooretheenextraheerbare stoffen in water met IR-spectrofotometrie

INHOUD

1	TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	OPMERKINGEN	3
4	APPARATUUR EN MATERIAAL	4
4.1	<i>Apparatuur</i>	4
4.2	<i>Materiaal</i>	4
5	REAGENTIA en OPLOSSINGEN	4
5.1	<i>Reagentia</i>	4
5.2	<i>Oplossingen</i>	5
6	PROCEDURE	5
6.1	<i>Monsterextractie</i>	5
6.2	<i>Bepaling van het gehalte aan TCE-extraheerbare stoffen</i>	6
6.2.1	Blancobepaling	6
6.2.2	Procedureblanco	6
6.2.3	Meting van het staal	6
6.3	<i>Bepaling van het gehalte aan TCE-extraheerbare apolaire stoffen</i>	6
6.3.1	Zuivering van het monsterextract door schudden met florisil	6
6.3.2	Controle van de goede werking van het apparaat	7
6.3.3	Procedureblanco	7
6.3.4	Meting van het staal	7
7	BEREKENING	7
7.1	<i>Berekening van het gehalte aan extraheerbare stoffen</i>	7
7.2	<i>Bepaling van het gehalte aan apolaire extraheerbare stoffen</i>	8
8	KWALITEITSCONTROLE	9
8.1	<i>Controle van de solventkwaliteit</i>	9
8.2	<i>Controle van de kwaliteit van florisil</i>	9
8.3	<i>Procedureblanco</i>	9
8.4	<i>Controlestandaard</i>	9
8.5	<i>Controlemonster</i>	9
9	REFERENTIES	9
	BIJLAGE A : IR-absorptiespectrum van een met minerale olie verontreinigd waterstaal	10

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure **vervangt procedure WAC/IV/B/026 van juni 2015** en beschrijft een methode voor de kwantitatieve bepaling van met tetrachlooretheen (TCE) extraheerbare organische verbindingen in water met behulp van infraroodspectrometrie. De procedure is van toepassing voor de bepaling van olie van dierlijke, plantaardige en minerale oorsprong in oppervlaktewater, grondwater, drinkwater en afvalwater.

Onder *met tetrachlooretheenextraheerbare stoffen* wordt verstaan het geheel van verbindingen die met tetrachlooretheen uit water extraheerbaar zijn en die straling met een golfgetal van 2925cm^{-1} en/of 2958cm^{-1} en/of 3030cm^{-1} absorberen. De term met tetrachlooretheenextraheerbare stoffen dekt de in de milieuwetgeving voorkomende termen "oliën en vetten", "chloroform extraheerbare stoffen", "opgeloste koolwaterstoffen" en "geëmulgeerde koolwaterstoffen".

Onder *met tetrachlooretheenextraheerbare apolaire stoffen* wordt verstaan het geheel van verbindingen die met tetrachlooretheen uit water extraheerbaar zijn, die niet adsorberen aan florisil en die straling met een golfgetal van 2925cm^{-1} en/of 2958cm^{-1} en/of 3030cm^{-1} absorberen. De term met tetrachlooretheenextraheerbare apolaire stoffen dekt de in de milieuwetgeving voorkomende termen "perchloorethyleen extraheerbare apolaire stoffen", "met CCl_4 extraheerbare stoffen", "alifatische en naftische koolwaterstoffen" en "minerale oliën".

Vanuit milieu-oogpunt is de bepaling van het gehalte aan apolaire extraheerbare stoffen veel belangrijker. Minerale oliën zijn veel moeilijker biodegradeerbaar dan oliën en vetten van plantaardige of dierlijke oorsprong en dus langer als verontreiniging aanwezig.

2 PRINCIPE

Het staal wordt onderworpen aan een vloeistof-vloeistof extractieprocedure met tetrachlooretheen.

Het gehalte aan extraheerbare stoffen wordt bepaald door opname van een infraroodspectrum van 3200cm^{-1} tot 2700cm^{-1} , waarbij de gemeten extincties van de CH_2 -absorptieband bij 2925cm^{-1} , de CH_3 -absorptieband bij 2958cm^{-1} en de aromatische CH -absorptieband bij 3030cm^{-1} een maat zijn voor de aanwezige hoeveelheid extraheerbare verbindingen. Voor de bepaling van het gehalte aan apolaire verbindingen wordt aan het extract eerst florisil toegevoegd om de polaire stoffen te verwijderen, waarna op analoge wijze als hierboven beschreven een infraroodspectrum opgenomen wordt.

3 OPMERKINGEN

- Voor bewaringscondities en –termijnen van de watermonsters wordt verwezen naar de algemene procedure voor monstervoorbehandeling: WAC/I/A/010.
- Van waterstalen die gesuspenderde deeltjes bevatten worden de deeltjes niet voorafgaandelijk door filtratie verwijderd.
- Tetrachlooretheen is schadelijk bij inademing, bij opname door de huid en bij inslikken. Bij temperaturen boven 150°C ontbindt het in toxische en irriterende producten zoals HCl en

fosgeen. Bij gebruik van tetrachlooretheen dienen de nodige beschermmaatregelen genomen te worden zoals een goede ventilatie en het dragen van handschoenen.

- De infraroodmethode laat in geen geval toe de herkomst van de verontreiniging te achterhalen. Het bekomen infraroodspectrum is te weinig specifiek om onderscheid te kunnen maken tussen verschillende vormen van verontreiniging. De herkomstbepaling dient gaschromatografisch te gebeuren.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

4.1 APPARATUUR

- 4.1.1. Infrarood spectrofotometer, dubbelstraal of FTIR
- 4.1.2. Schudmachine of magnetische roerder voor de uitvoering van de extractie
- 4.1.3. Centrifuge, geschikt voor centrifugeren van 100 ml centrifugeerbuisen
- 4.1.4. pH-meter (of alternatief pH-indicatorpapier)

4.2 MATERIAAL

- 4.2.1. Gebruikelijk laboratoriumglaswerk
Opmerking: voor gebruik wordt het glaswerk gespoeld met aceton p.a. en daarna grondig drooggeblazen
- 4.2.2. Scheitrechters van 1000 ml
- 4.2.4. Centrifugebuisen van 100 ml, afsluitbaar.
- 4.2.5. Afsluitbare kwartskuvetten, geschikt voor IR-metingen, met een optische weglengte van 1 en 4 cm
- 4.2.6. Glasvezelfilter of papierfilter (zwartband). Glasvezelfilters worden voor gebruik gedurende 3 u gegloeid bij 500°C

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

5.1 REAGENTIA

- 5.1.1. Tetrachlooretheen (TCE), C_2Cl_4 : geschikt voor IR-analyse.
Opmerking:
Tetrachlooretheen bevat een stabilisator (gewoonlijk N-methylmorpholine), die IR-licht absorbeert en voor gebruik uit het oplosmiddel moet verwijderd worden. Men schudt met dit doel 1 l TCE met 10 g geactiveerde florisil (zie hieronder) gedurende 30 min. De bruikbaarheid van tetrachlooretheen wordt gecontroleerd door het infraroodspectrum op te nemen van 3200 tot 2700 cm^{-1} in een cuvet met een weglengte van 1 cm t.o.v. een gelijke lege cuvet. Tetrachlooretheen is bruikbaar indien de transmissie in het gebied van 3030 tot 2925 cm^{-1} groter is dan 74 %.
- 5.1.2. Natriumchloride, NaCl:
- 5.1.3. Zoutzuur, HCl: geconcentreerd
- 5.1.4. Natriumsulfaat, Na_2SO_4 : watervrij. Een geopende verpakking wordt bewaard in een droogoven bij 105°C

- 5.1.5. Dodecaanzuur: minstens 98% zuiver
- 5.1.6. Florisil, magnesium silicaat: 60-100 mesh, geactiveerd. Een geopende verpakking wordt bewaard in een exsiccator.
- 5.1.7. RIVM-olie: kalibratiemengsel van minerale oliën, bestaande uit een dieselolie en een motorolie, zoals verkrijgbaar bij het Nederlands Meetinstituut, Afdeling Massa&Chemie, Postbus 654, 2600 AR Delft

5.2 OPLOSSINGEN

5.2.1. Controle kwaliteit Florisil:

De kwaliteit van het gebruikte florisil wordt gecontroleerd a.d.h.v. de procedure beschreven in WAC/IV/B/025 (*Bepaling van minerale olie in water met gaschromatografie*).

5.2.2. Controlestandaard:

Maak een oplossing van RIVM olie (5.1.7) in tetrachlooretheen (5.1.1) in een concentratie van 2-5 mg/l.

6 PROCEDURE

6.1 MONSTEREXTRACTIE

- Bepaal de massa m1 van de gevulde monsterfles tot op 1 g nauwkeurig.
- Open de monsterfles, voeg per 500 ml monster 15 g natriumchloride (5.1.2.) toe en breng voor zover dit nog niet gebeurd is de zuurgraad van de inhoud met zoutzuur (5.1.3.) op pH 2.
- Voeg, per 500 ml monster, 20 ml tetrachlooretheen (5.1.1.) toe en sluit de fles. Wanneer de fles hierna te vol zou zijn om bij het schudden een goede menging te bekomen, wordt de inhoud van de fles overgegoten in een scheitrechter (4.2.2.) en wordt de fles nagespoeld met 20 ml tetrachlooretheen (5.1.1.), waarna de tetrachlooretheen overgebracht wordt naar de scheitrechter.
- Monsterfles of scheitrechter worden gedurende 30 min geschud op een schudtoestel (4.1.2.). Alternatief kan men de inhoud van de monsterflessen roeren met behulp van een magnetische roerder. De inhoud van de monsterfles wordt nadien overgebracht naar een scheitrechter.
- Men laat de vloeistoffen ontmengen en scheidt de tetrachlooretheen af. Treedt emulsievorming op dan wordt de tetrachlooretheen samen met de emulsie opgevangen in een centrifugeerbuis (4.2.4.) en wordt het geheel gedurende 3 min gecentrifugeerd bij 2000 toeren. De bovenstaande waterfase wordt daarna zo goed mogelijk met behulp van een pipet verwijderd en opnieuw aan het watermonster in de scheitrechter toegevoegd. Voor het breken van de emulsie kan men alternatief het mengsel opkoken of invriezen. Indien de afgescheiden TCE laag nog een belangrijke hoeveelheid water bevat dan kan men dit water verwijderen door toevoegen van Na₂SO₄.
- De monsterfles wordt gespoeld met een tweede hoeveelheid tetrachlooretheen (5.1.1.) en de extractie wordt op analoge wijze herhaald. Men laat de monsterfles gedurende 5 min uitlekken en bepaalt het lege gewicht m2.
- De verzamelde extracten worden afgefiltreerd op een glasvezel of papierfilter (4.2.6.) die 3 g Na₂SO₄ (5.1.4.) bevat en het extract wordt opgevangen in een maatkolf van 50 ml (4.2.1.).

- De filter wordt nagespoeld met enkele ml tetrachlooretheen (5.1.1.) en men lengt aan tot aan de maatstreep ofwel bepaalt men het gewicht van de extractievloeistof en hieruit het volume tetrachlooretheen ($d = 1.623 \text{ g/ml}$)

6.2 BEPALING VAN HET GEHALTE AAN TCE-EXTRAHEERBARE STOFFEN

6.2.1 BLANCOBEPALING

- Vul een 1 cm cuvet met tetrachlooretheen (5.1.1.)
- Meet met deze cuvet als referentie het spectrum van de monstercuvet, die eveneens met florisil behandeld tetrachlooretheen bevat, van 3200 tot 2700 cm^{-1} . De transmissie dient over dit traject 100% te bedragen, met een toegelaten afwijking van 2% . Bij opname van een absorptiespectrum is de toegelaten afwijking t.o.v. de nullijn 0.008 .

Opmerking:

Afwijkingen groter dan 2% kunnen worden veroorzaakt door vervuilde cuvetten en/of een niet goed functionerende spectrofotometer. Herhaling van de transmissiemeting zonder cuvetten kan hierover uitsluitsel geven.

6.2.2 PROCEDUREBLANCO

- Voer de hoger beschreven extractie uit met zuiver tetrachlooretheen (5.1.1.) uitgaande van een blancowater
- Neem het infraroodspectrum van de procedureblanco op
- Trek een basisrechte die de absorbanties bij 3100 cm^{-1} en 2800 cm^{-1} verbindt (zie spectrum in bijlage) en bepaal de absorbantiemaxima bij ca. 2925 cm^{-1} , 2958 cm^{-1} en 3030 cm^{-1} t.o.v. deze basisrechte. Bepaal met behulp van de onderstaande berekening het gehalte aan extraheerbare stoffen. De blancowaarde bedraagt, wanneer de analyse in voldoende zuivere omstandigheden wordt uitgevoerd, niet meer dan 0.2 mg/l . De resultaten bekomen voor de stalen worden niet gecorrigeerd met de blancowaarde.

6.2.3 METING VAN HET STAAL

- Bepaal op analoge wijze als beschreven voor de procedureblanco de absorbantiewaarden voor het tetrachlooretheenextract van het waterstaal.
- Wordt bij één van de bovenstaande golfgetallen een overschrijding van de absorbantiewaarde van 0.8 vastgesteld dan moet het extract verdund worden. De verdunningsfactor f_1 wordt genoteerd.
- Bedragen de absorbanties minder dan 0.1 dan kan moet gebruik gemaakt worden van 40 mm cuvetten.

6.3 BEPALING VAN HET GEHALTE AAN TCE-EXTRAHEERBARE APOLAIRE STOFFEN

6.3.1 ZUIVERING VAN HET MONSTEREXTRACT DOOR SCHUDDEN MET FLORISIL

- Bepaal het gewicht van het tetrachlooretheenextract (m_3).
- Voeg aan het volledige tetrachlooretheen extract 3 g florisil (5.1.5.) toe per 500 ml water en schudt het geheel krachtig gedurende 30 minuten.

- Filtreer de oplossing over een zwartband- of glasvezelfilter (4.2.6.) en vang het filtraat op in een vooraf gewogen erlenmeyer voorzien van een glazen stop (4.2.1.).
- Spoel de 50 ml maatkolf en de filter na met enkele ml tetrachlooretheen (5.1.1.), voeg deze bij het filtraat in de erlenmeyer en weeg het geheel.
- Bepaal de totale massa m_4 van de oplossing en hieruit de verdunningsfactor f_2 als zijnde de verhouding m_4/m_3 .

Is de bovenstaande vloeistof na schudden met florisil en bezinken volledig helder dan kan de filtratiestap weggelaten worden en wordt van de bovenstaande vloeistof rechtstreeks een hoeveelheid overgebracht naar de meetcuvet (4.2.5.). f_2 is dan gelijk aan 1.

6.3.2 CONTROLE VAN DE GOEDE WERKING VAN HET APPARAAT

Controleer de goede werking van de infraroodspectrofotometer op analoge wijze als beschreven onder 6.2.1.

6.3.3 PROCEDUREBLANCO

- Voer de hoger beschreven extractie en florisilzuivering uit uitgaande van een blancowater.
- Meet de absorbanties voor de procedureblanco op de wijze beschreven onder 6.2.2.
- Bepaal met behulp van de onderstaande berekening het gehalte aan apolaire extraheerbare stoffen. De blancowaarde bedraagt, wanneer de analyse in zuivere omstandigheden wordt uitgevoerd, niet meer dan 0.2 mg/l. De resultaten bekomen voor de stalen worden niet gecorrigeerd met de blancowaarde.

6.3.4 METING VAN HET STAAL

Bepaal op analoge wijze als beschreven voor de procedureblanco de absorbantiewaarden voor het met florisil gezuiverde tetrachlooretheenextract van het waterstaal.

Wordt bij één van de bovenstaande golfgetallen een overschrijding van de absorbantiewaarde van 0.8 vastgesteld dan moet het extract verdund worden. De verdunningsfactor f_1 wordt genoteerd.

Bedragen de absorbanties minder dan 0.1 dan ~~kan~~ moet gebruik gemaakt worden van 40 mm cuvetten.

7 BEREKENING

7.1 BEREKENING VAN HET GEHALTE AAN EXTRAHEERBARE STOFFEN

Bereken het gehalte aan extraheerbare stoffen in mg/l met volgende formule:

$$C = \frac{1000 \cdot d \cdot V \cdot f_1}{(m_1 - m_2) \cdot l} \cdot \left(\frac{A_1}{c_1} + \frac{A_2}{c_2} + \frac{A_3}{c_3} \right)$$

Hierbij zijn:

- C het gehalte aan extraheerbare stoffen, in mg/l
- V het volume van het verkregen extract, in ml
- d de dichtheid van het watermonster, in kg/l (dichtheid gelijkgesteld aan 1.00 kg/l)
- l de optische weglengte, in cm

- f_1 verdunningsfactor bij overschrijding van een absorbantiewaarde van 0.8
 m_1 de massa van de gevulde monsterfles, in g
 m_2 de massa van de lege monsterfles, in g
 A_1 de absorbantie bij 3030 cm^{-1}
 A_2 de absorbantie bij 2958 cm^{-1}
 A_3 de absorbantie bij 2925 cm^{-1}
 c_1 de extinctiecoëfficiënt bij 3030 cm^{-1} = 0.68 ml/(mg.cm)
 c_2 de extinctiecoëfficiënt bij 2958 cm^{-1} = 5.2 ml/(mg.cm)
 c_3 de extinctiecoëfficiënt bij 2925 cm^{-1} = 3.9 ml/(mg.cm)

De waarden c_1 , c_2 en c_3 zijn experimenteel vastgelegd uitgaande van een aantal minerale olie producten.

Rond de uitkomst af op twee significante cijfers, voor zover het gehalte groter is dan 0.2 mg/l.

Het relatieve gehalte aan aromatische koolwaterstoffen kan berekend worden uit het onderstaande quotiënt en als bijkomende informatie aan de klant meegedeeld worden:

$$\frac{A_1 / c_1}{A_1 / c_1 + A_2 / c_2 + A_3 / c_3}$$

7.2 BEPALING VAN HET GEHALTE AAN APOLAIRE EXTRAHEERBARE STOFFEN

Bereken het gehalte aan apolaire extraheerbare stoffen in mg/l met de formule :

$$C = \frac{1000 \cdot d \cdot V \cdot f_1 \cdot f_2}{(m_1 - m_2) \cdot l} \cdot \left(\frac{A_1}{c_1} + \frac{A_2}{c_2} + \frac{A_3}{c_3} \right)$$

Hierbij zijn:

- C het gehalte aan apolaire extraheerbare stoffen, in mg/l
 V het volume van het verkregen extract, in ml
 d de dichtheid van het watermonster, in kg/l (dichtheid gelijkgesteld aan 1.00 kg/l)
 l de optische weglengte, in cm
 f_1 verdunningsfactor bij overschrijding van een absorbantiewaarde van 0.8
 f_2 de verdunningsfactor na toepassing van de florisilzuiveringsstap
 m_1 de massa van de gevulde monsterfles, in g
 m_2 de massa van de lege monsterfles, in g
 A_1 de absorbantie bij 3030 cm^{-1}
 A_2 de absorbantie bij 2958 cm^{-1}
 A_3 de absorbantie bij 2925 cm^{-1}
 c_1 de extinctiecoëfficiënt bij 3030 cm^{-1} = 0.68 ml/(mg.cm)
 c_2 de extinctiecoëfficiënt bij 2958 cm^{-1} = 5.2 ml/(mg.cm)
 c_3 de extinctiecoëfficiënt bij 2925 cm^{-1} = 3.9 ml/(mg.cm)

Rond de uitkomst af op twee significante cijfers, voor zover het gehalte groter is dan 0.2 mg/l.

Het relatieve gehalte aan aromatische koolwaterstoffen kan op analoge wijze als onder 7.1 berekend worden en als bijkomende informatie aan de klant meegedeeld worden.

8 KWALITEITSCONTROLE

8.1 CONTROLE VAN DE SOLVENTKWALITEIT

Van elk nieuw lot tetrachlooretheen dat begonnen wordt wordt de kwaliteit van de tetrachlooretheen gecontroleerd volgens de procedure beschreven onder 5.

8.2 CONTROLE VAN DE KWALITEIT VAN FLORISIL

Bij het openen van elke nieuwe verpakking wordt de activiteit van florisil getest volgens de procedure beschreven onder 5.2.1. Voor florisil die in de exsiccator bewaard wordt gebeurt de controle minimaal maandelijks.

8.3 PROCEDUREBLANCO

Een procedureblanco wordt minstens éénmaal per analysereeks gemeten. De waarde voor de procedureblanco mag niet meer dan 10 % bedragen van het gehalte teruggevonden voor de monsters of, voor monsterwaarden kleiner dan 5 maal de rapportagegrens, dient kleiner te zijn dan de helft van de gevraagde rapportagegrens.

8.4 CONTROLESTANDAARD

Bepaal bij elke meetreeks de absorbanties voor de controlestandaard (5.2.2) en bereken hieruit het gehalte aan olie. De afwijking van de gemeten waarde t.o.v. de werkelijke waarde mag niet groter zijn dan 10%.

8.5 CONTROLEMONSTER

Minstens éénmaal per analysereeks wordt een controlemonster geanalyseerd. Addeer (via een wateroplosbaar solvent) aan een watermonster RIVM of een andere olie in een concentratie van bv. 2-5 mg/l en voer de bovenstaande procedure uit, al dan niet met inbegrip van de florisilzuivering afhv. de analysevraag. De terugvinding dient gelegen te zijn tussen 70% en 130%. De gemeten waarden worden geregistreerd in een controlekaart.

9 REFERENTIES

- NEN 6675: 1989; Bepaling van het gehalte aan minerale olie met behulp van infrarood spectrofotometrie
- NBN T91-502: 1977; Bepaling van koolwaterstoffen door infrarood spectrofotometrie
- VITO: 1995; Ringonderzoek m.b.t. de infraroodbepaling van minerale olie in water en bodem met perchlooretheen als extractievloeistof, MIE-DI-95-25
- EPA 418.1: 1993; Petroleum Hydrocarbons, Total Recoverable

**BIJLAGE A: IR-ABSORPTIESPECTRUM VAN EEN MET MINERALE OLIE
VERONTREINIGD WATERSTAAL**