

## Drogen

## 1 INLEIDING

**Deze procedure vervangt procedure CMA/5/A.4 van september 2005.**

Afhankelijk van de aard van het laboratoriummonster en van de gevraagde analyse, kan het nodig zijn een droogstap uit te voeren tijdens de voorbehandeling of de deelmonsternamen. Voor monsters die voor langere periodes worden bewaard, is drogen eveneens een efficiënte manier om biologische activiteit te voorkomen.

Het drogen van een monster kan echter tot gevolg hebben dat er wijzigingen in het materiaal optreden die van invloed kunnen zijn op het chemisch gedrag (zie CMA/5/A.1 inleiding).

Het ligt voor de hand dat één en dezelfde droogtechniek niet altijd geschikt is voor alle analyses van één staal. In voorkomend geval moeten er deelstalen genomen worden die, afhankelijk van de uit te voeren analyse, op de correcte manieren gedroogd worden. In sommige gevallen is het niet nodig om te drogen tot een constante massa, bijv. wanneer de droogstap enkel uitgevoerd wordt om verdere vermaling te vergemakkelijken.

Wanneer men geïnteresseerd is in de vluchtige componenten, mag de droogstap enkel uitgevoerd worden op deelstalen waarin men geen vluchtige componenten moet bepalen. Als het toch echt nodig is om het deelstaal, bedoeld voor de vluchtige componenten te drogen, dan moet de droogmethode zorgvuldig gekozen worden om de verliezen te minimaliseren.

De droogtijd van een staal is afhankelijk van de gekozen techniek, de dikte van de laag, de aard van het staal en van de ventilatiegraad. De droogtijd dient wel zo veel mogelijk beperkt te worden om onnodige verliezen door blootstelling aan de lucht te vermijden (bijvoorbeeld verlies van vluchtige kwikverbindingen, zie punt 4).

## 2 TECHNIEKEN

### 2.1 DROGEN AAN DE LUCHT

Deze methode wordt gebruikt wanneer men verwacht dat vervluchtiging van heel vluchtige componenten kan optreden. Deze methode is echter tijdrovend en bijgevolg niet ideaal wanneer tijd een kritische factor is. Het laboratoriummonster wordt in een schaal uitgespreid en dit op een plaats zonder direct zonlicht en met een goede luchtcirculatie.

### 2.2 DROGEN BIJ 40 °C

Methode wordt toegepast wanneer men verwacht dat vluchtige componenten kunnen ontsnappen. Ook van deze techniek is het grote nadeel dat ze behoorlijk tijdrovend is.

#### 2.2.1 WERKWIJZE

- Spreid het monster uit tot een dunne laag op een plaat van inert materiaal.
- Als het staal zo groot is dat het niet op één plaat kan, gebruik meerdere droogplaten.
- Plaats vervolgens de plaat met het monster in een droogstoof met een temperatuur van 40 °C.

- Controleer op geregelde tijdstippen de massa van het monster en stop het droogproces zodra een constante massa is bereikt.
- Een constante massa betekent dat tijdens het droogproces bij twee achtereenvolgende wegingen met een tijdsinterval van ten minste 4 uur, het massaverschil ten hoogste 0,1 m/m % bedraagt.

### 2.2.2 OPMERKINGEN

- Gezien de milde droogtemperatuur is het mogelijk dat bepaalde materialen een restgehalte aan water blijven bevatten. Dit restgehalte kan onrechtstreeks bepaald worden door de droogrest bij 105 °C te bepalen en deze waarde te vergelijken met de droogrest bepaald op monster gedroogd bij 40 °C.
- Gipsbevattende monsters worden gedroogd bij  $40 \pm 4$  °C tot constant gewicht ter bepaling van het droge stof gehalte. Bij 40°C en onder normale atmosferische condities is enkel calciumsulfaat dihydraat ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) thermodynamisch stabiel. Voor de bepaling van het kristalwater volgens ISO 3052 : 1974 (Gypsum plasters - determination of water of crystallization) wordt in eerste instantie het monster gedroogd bij  $40 \pm 4$  °C tot constant gewicht, daarna opgewarmd tot  $230 \pm 5$  °C gedurende 45 minuten. Het verschil tussen beide is het gehalte aan kristalwater.

## 2.3 DROGEN BIJ 105 °C

Deze methode wordt gebruikt indien geen verlies van vluchtige verbindingen verwacht wordt of wanneer het niet uitmaakt omdat ze niet bepaald moeten worden.

### 2.3.1 WERKWIJZE

- Ga te werk zoals beschreven onder 3.1 maar bij een temperatuur van 105°C.
- De droogrest en het watergehalte van het oorspronkelijke monster kan bepaald worden volgens CMA/2/II/A.1.

### 2.3.2 OPMERKINGEN

- Voor de meeste materialen zal een droogtijd van 16 tot 24 uur bij 105°C voldoende zijn om tot een constante massa te komen. Bij sterk poreuze materialen kunnen echter langere droogtijden noodzakelijk zijn.
- Bij de bepaling van het watergehalte en droogrest volgens CMA/2/II/A.1 wordt steeds de massa van het 'natte' monster (bv slibs) gebruikt als basis voor de berekeningen.
- Het vochtgehalte in afvalstoffen (bv. voor uitloogonderzoek) wordt op gelijkaardige manier bepaald, op basis van het vochtverlies bij 105°C. Als basis voor de berekening van het vochtgehalte wordt echter de massa van het 'droge' monster aangewend (volgens ISO 11465).

## 2.4 VRIESDROGEN (LYOFILISEREN)

Dit is een alternatieve droogmethode die wordt aangewend wanneer de andere methoden niet gebruikt kunnen worden, bijv. om veiligheidsredenen.

### 2.4.1 WERKWIJZE

Vriesdrogen is het onttrekken van water aan bevroren materiaal. De droging gebeurt door sublimatie met een directe omzetting van ijs naar damp. Dit gebeurt onder vacuüm waarbij de

temperatuur binnenin het ingevroren materiaal lager moet zijn dan min 10°C. De waterdamp die onttrokken wordt aan het product tijdens het vriesdrogen, vriest terug aan op de ijscondensor.

- Breng het te vriesdrogen materiaal in glazen petrischalen met een maximum laagdikte van 1 cm. In het materiaal van één petrischaal wordt de temperatuurssonde voor de meting van de temperatuur van het product gebracht.
- Plaats de schalen in de diepvriezer bij -30°C gedurende minimum 2 uren.
- Start de vacuümpomp van het toestel ongeveer 15 minuten vóór het starten van de lyofilisatie (ingesteld op 0,120 mbar).
- Plaats de schalen in de lyofilisator, maak de nodige verbindingen (bv. temperatuurssonde) en start het proces.
- Aan het einde van de droogcyclus is de temperatuur van het product gelijk aan de temperatuur van de platen (kan geregistreerd worden door middel van temperatuurssonde). In het toestel wordt langzaam lucht gelaten zodat de atmosferische druk bereikt wordt. De petrischalen met het gevriesdroogde product kunnen weggenomen worden voor verdere bewerking.

## 2.5 CHEMISCH DROGEN

~~Chemische droging is niet toegestaan in geval van bepaling van vluchtige verbindingen, aangezien dit gepaard gaat met warmte-ontwikkeling.~~

In het geval van de bepaling van matig vluchtige organische verbindingen worden de testmonsters voorafgaand aan de analyse chemisch gedroogd door toevoeging van droogmiddel, gewoonlijk Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Het geheel wordt in een mortier gehomogeniseerd waarna testporties voor analyse worden afgenomen. De chemische droging heeft het voordeel van snel te zijn en niet tot verliezen door vervluchtiging te leiden. De wijze waarop de chemische droging dient uitgevoerd te worden maakt deel uit van de analyseprocedure en wordt hier niet behandeld.

*Opmerking:*

~~Chemische droging is niet toegestaan in geval van bepaling van vluchtige verbindingen, aangezien dit gepaard gaat met warmte-ontwikkeling.~~

## 3 BEHANDELING VAN SLIBSTALEN

Van de aangeboden slibstalen wordt verwacht dat ze minstens een droogrest van 5 % bevatten. Als dit niet het geval is, wordt dit uitdrukkelijk op het analyseverslag vermeld. Slibstalen met droogrest die < 5% mogen voor de bepaling van de niet-vluchtige parameters ingedikt worden door droging bij 40°C ofwel, indien mogelijk, door centrifugatie.

Neem echter vooraleer over te gaan op centrifugatie of droging een representatief deelmonster voor de bepaling van vluchtige stoffen.

## 4 VLUCHTIGE KWIKVERBINDINGEN

Kwik komt onder verschillende vormen voor in het milieu. Voor de evaluatie van verontreiniging in afval en bodem met bijhorende risico's, kunnen de vluchtige kwikverbindingen van belang zijn omdat verschillende vluchtige kwikspecies, zoals elementair Hg (Hg<sup>0</sup>), methyl-kwik, dimethyl-kwik,

phenyl-kwik van antropogene afkomst kunnen zijn. Volgende omzettingsprocessen van kwikspecies werden in het milieu reeds vastgesteld:

- bacteriën zijn in staat om  $\text{Hg}^{2+}$  om te zetten in methylkwik. Bacteriën zijn eveneens in staat om  $\text{Hg}^{2+}$  te reduceren tot  $\text{Hg}^0$ ;
- methylkwik kan omgezet worden tot  $\text{Hg}^0$ , methaan en andere organische componenten door microbiologische activiteit alsook door abiotische processen;
- $\text{Hg}^{2+}$  kan eveneens omgezet worden tot  $\text{Hg}^0$  door abiotische reductie.

Bij omzetting naar elementair kwik, is de hoge dampspanning van elementair kwik verantwoordelijk voor de vervluchtiging bij drogen van het (bodem)monster. Daarenboven, adsorberen kwik en de verschillende kwikspecies aan verschillende materialen zoals plastic en worden naderhand op niet-controleerbare wijze vrijgesteld. Dit kan eveneens zorgen voor mogelijke verliezen van Hg, wanneer het monster in plastic wordt bewaard of met plastic in contact komt tijdens monstervoorbehandeling.

Uit de literatuur blijkt dat de thermische vervluchtiging bij  $40^\circ\text{C}/60^\circ\text{C}$  in sommige gevallen een statistisch significante invloed heeft op het analytisch resultaat, terwijl bij  $80^\circ\text{C}/105^\circ\text{C}$  of  $120^\circ\text{C}$  de vervluchtiging altijd significante invloed heeft op het analytisch resultaat. De grootte van de invloed is in deze voornamelijk gecorreleerd aan de aanwezigheid van vluchtige kwikverbindingen (elementair kwik).

Drogen vergemakkelijkt echter het homogeniseren en bijgevolg de reproduceerbaarheid van het analyseresultaat. Drogen aan de lucht leidt doorgaans niet tot verliezen van kwik, echter is wel reeds vastgesteld dat het verlengd drogen (dagen) wel aanleiding kan geven tot aanrijking (contaminatie) van de laboratoriumlucht. Aan de andere kant is het ook niet aan te raden aanhoudend (uren tot dagen) te drogen bij verhoogde temperatuur gezien dit een vermindering van de totale kwikconcentratie tot gevolg heeft.