Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

http://www.emis.vito.be

# Ontsluiting voor de bepaling van geselecteerde elementen in water – aqua regia ontsluiting

# INHOUD


**1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED 4**

**2 PRINCIPE 4**

**3 OPMERKINGEN 5**

**4 APPARATUUR EN MATERIAAL 5**

*4.1 Apparatuur 5*

*4.2 Materiaal 6*

**5 REAGENTIA en OPLOSSINGEN 6**

*5.1 Reagentia 6*

*5.2 Oplossingen 6*

**6 PROCEDURE 6**

*6.1 Monstervoorbereiding 6*

*6.2 Ontsluiting in een open systeem 7*

*6.3 Ontsluiting in een gesloten systeem 7*

*6.4 Overbrengen van het monster 8*

**7 KWALITEITSCONTROLE 8**

**8 REFERENTIES 8**

**BIJLAGE A Ontsluiting in een open systeem met elektrische verwarming 9**

*A.1 Principe 9*

*A.2 Apparatuur 9*

*A.3 Procedure 9*

**BIJLAGE B Ontsluiting in een open microgolfovensysteem 11**

*B.1 Principe 11*

*B.2 Apparatuur 11*

*B.3 Procedure 11*

**BIJLAGE C Ontsluiting in een gesloten microgolfovensysteem 13**

*C.1 Principe 13*

*C.2 Apparatuur 13*

*C.3 Procedure 13*

*C.4 Procedure om de relatie tussen microgolfoven vermogen en temperatuur te bepalen bij vermogen-gecontroleerde systemen met drukmeting 14*

C.4.1 Vermogenskalibratie 14


Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

http://www.emis.vito.be

emis

C.4.2 Temperatuurskalibratie 15

**BIJLAGE D Ontsluiting in een gesloten systeem met autoclaaf 17**

*D.1 Principe 17*

*D.2 Apparatuur 17*

*D.3 Procedure 17*

**BIJLAGE E Speciale ontsluitingsmethoden 19**

*E.1 Bepaling van titanium 19*

E.1.1 Ontsluiting conform ISO 11885:2007 Annex A.2 19

E.1.2 Gesloten destructiemethode met zoutzuur, salpeterzuur, waterstoffluoride en boorzuur (afgeleid van CMA 2/II/A.3) 19

E.1.3 Methode AFV 20 20

*E.2 Bepaling van arseen 21*

*E.3 Bepaling van aluminium, cerium en tin 21*

http://www.emis.vito.be --- Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

emis

Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

http://www.emis.vito.be

# 1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure beschrijft een methode voor de extractie van spoorelementen uit een waterstaal (bijvoorbeeld grond-, drink-, oppervlakte- en afvalwater) gebruik makend van *aqua regia* als ontsluitingsmedium.
De methode is toepasbaar op alle types van water met een maximale hoeveelheid vaste stoffen in suspensie van 20 g/l (zie WAC/III/D/002) en een concentratie totale organische koolstof (TOC), uitgedrukt als koolstof, kleiner dan 5 g/l (zie WAC/III/D/050).

De aqua regia ontsluitingsmethode is geen totaalontsluiting en zal dus niet alle elementen volledig vrijzetten. Maar voor de meeste milieutoepassingen voldoet ze.

De aqua regia ontsluiting is toepasbaar voor de vrijzetting van: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, U, V, Zn.
De methode is niet geschikt voor de ontsluiting van verbindingen zoals $SiO_2$, $CeO_2$, $TiO_2$ en $Al_2O_3$ (voor de ontsluiting van $CeO_2$, $TiO_2$, $Al_2O_3$ en $SnO_2$ wordt verwezen naar Annex E).

De methode is generisch en kan gebruikt worden met verschillende technieken, op voorwaarde dat:

- de samenstelling van de ontsluiting (verhouding monster/zuren) ongewijzigd blijft,
- de ontsluitingstemperatuur gekend is,
- de ontsluitingstijd in overeenstemming is met de temperatuur.

# 2 PRINCIPE

Het monster wordt ontsloten met aqua regia bij een welbepaalde temperatuur. De temperatuur is minstens het kookpunt (103 °C bij 101,3 kPa) en maximaal 175 °C. Bij het kookpunt is de minimale ontsluitingstijd 120 minuten, de maximumduur van de ontsluiting is vastgelegd op 480 minuten. Zowel de minimum- en de maximumduur halveren bij elke stijging van de ontsluitingstemperatuur van 15 °C.
Bij de ontsluiting worden zowel de metalen die organisch als anorganisch gebonden zijn vrijgezet en omgezet in oplosbare zouten, zodat ze aansluitend kunnen gemeten worden.
Indien nodig wordt de oplossing na ontsluiting nog gefiltreerd.

Bij een ontsluitingstijd ($\Delta t$), uitgedrukt in minuten, zal de ontsluitingstemperatuur ($T_d$), uitgedrukt in °C, steeds aan volgende vergelijking voldoen:

$$206{,}6 - 21{,}64 * \ln(\Delta t) < T_d < 236{,}6 - 21{,}64 * \ln(\Delta t)$$

Hieronder is een tabel en een grafiek weergegeven met de toegestane ontsluitingsduur en –temperaturen.

Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

http://www.emis.vito.be

Tabel 1: Min en max ontsluitingstemp Td bij een ontsluitingstijd Δt

| Ontsluitingstijd (min) | Minimum ontsluitingstemp. (°C) | Maximum ontsluitingstemp. (°C) |
|---|---|---|
| 10 | 157 | 175 |
| 20 | 142 | 172 |
| 40 | 127 | 157 |
| 60 | 118 | 148 |
| 90 | 109 | 139 |
| 120 | 103 | 133 |
| 150 | 98 | 128 |
| 180 | 94 | 124 |
| 240 | 88 | 118 |
| 300 | 83 | 113 |

Grafiek 1: Ontsluitingstemperaturen i.f.v. ontsluitingstijden

## 3 OPMERKINGEN

- Voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt verwezen naar WAC/I/A/010.
- Na een ontsluiting worden de ontsluitingsrecipiënten steeds gereinigd door ze te wassen met een weinig $HNO_3$ en ze daarna te spoelen met ultra puur water.

## 4 APPARATUUR EN MATERIAAL

### 4.1 APPARATUUR

4.1.1 Verwarmingstoestel, dit kan een elektrische verwarming, verwarmbare destructieblok, een microgolfoven of een autoclaaf zijn

Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

### 4.2 MATERIAAL

4.2.1 Ontsluitingsrecipiënten, deze moeten temperatuur- en drukresistent zijn en geschikt zijn om het monster-zuurmengsel te kunnen bevatten
4.2.2 Maatkolven van 50 of 100 ml
4.2.3 Refluxkoelers, bij gebruik van een open ontsluitingssysteem
4.2.4 Absorptievaatjes, om vluchtige componenten (zoals Hg) te kunnen capteren bij een open ontsluiting, ze worden gevuld met verdund salpeterzuur of verdunde aqua regia
4.2.5 Kooksteentjes of ruwe glazen parels

## 5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

### 5.1 REAGENTIA

5.1.1 Ultra puur water, voldoende aan de eisen van ISO 3696 grade 2 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 waterzuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan 0,18 MΩ m (doorgaan door leveranciers uitgedrukt als 18 MΩ cm)
5.1.2 Zoutzuur, c(HCl) = 12,0 mol/l, ρ = 1,2 kg/l, 37 %m/m
5.1.3 Salpeterzuur, c(HNO3) = 15,8 mol/l, ρ = 1,2 kg/l, 65 %m/m
5.1.4 Antischuimingsmiddel, bijvoorbeeld n-dodecaan (C12H26)

### 5.2 OPLOSSINGEN

5.2.1 Aqua regia, dit zuurmengsel wordt verkregen door 3 delen zoutzuur (5.1.2) te mengen met 1 deel salpeterzuur (5.1.3)

## 6 PROCEDURE

Was alvorens te beginnen alle onderdelen van de ontsluitingsapparatuur die in contact komen met het monster met salpeterzuur. Spoel vervolgens meerdere malen na met ultra puur water.

### 6.1 MONSTERVOORBEREIDING

Breng ongeveer nauwkeurig 25,0 ml ± 0,1 ml monster in het ontsluitingsrecipiënt.

Voeg hierbij 6,0 ml ± 0,1 ml zoutzuur (5.1.2) en 2,0 ml ± 0,1 ml salpeterzuur (5.1.3). Het kookpunt van dit mengsel is gelijk aan 103 °C bij 101,3 kPa.

De verhouding monster/aqua regia is steeds ongeveer gelijk aan drie, maar een verhouding tot vier is toegestaan.

Opmerking: De digestieprocedure is gebaseerd op een testportie van 25.0 ml ± 0.1 ml. Elke testportie groter dan 20 ml is toegestaan, mits het volume van de gebruikte zuren evenredig wordt aangepast.

Bij fel schuimen kunnen één of meer druppels antischuimingsmiddel (5.1.4) toegevoegd worden.

http://www.emis.vito.be

Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

http://www.emis.vito.be

Schud het mengsel en laat het staan tot de eventuele zichtbare reactie gestopt is.

Als het een open ontsluiting betreft, ga dan verder met punt 6.2, indien het een gesloten ontsluiting betreft, ga dan verder met punt 6.3.

*Opmerking*: Als het door de aanwezigheid van vaste stoffen in suspensie onmogelijk is om een representatief volume monster te nemen kan de hoeveelheid monster ook door afwegen bepaald worden. Het is dan wel aangeraden om de dichtheid van het monster te bepalen.

### 6.2 ONTSLUITING IN EEN OPEN SYSTEEM

Sluit het ontsluitingsrecipiënt (4.2.1) aan op de refluxkoeler (4.2.3) en sluit het absorptievaatje (4.2.4) aan.

> Opmerking: Het gebruik van een verwarmbare destructieblok is toegestaan. De destructiebuizen worden tijdens de ontsluiting afgesloten met een schroefdop (vastdraaien en ½ slag terug losdraaien om drukopbouw te vermijden). De digestie wordt uitgevoerd bij (105 ± 5)°C gedurende minstens 2 uur.

Plaats alles in het verwarmingstoestel en verhoog de temperatuur tot aan het kookpunt.

Houd deze temperatuur minstens 2 uur aan.

Laat na de ontsluiting alles afkoelen en voeg daarna de inhoud van het absorptievaatje, indien het gebruikt is, bij het ontsluitingsrecipiënt.

Spoel het absorptievaatje en de refluxkoeler na met ultra puur water en voeg alles bij in het ontsluitingsrecipiënt.

Ga dan verder met punt 6.4.

*Voorbeelden van open ontsluitingssystemen zijn gegeven in Annex A en B.*

### 6.3 ONTSLUITING IN EEN GESLOTEN SYSTEEM

Sluit het ontsluitingsrecipiënt en weeg het, en plaats het in het verwarmingstoestel.

Verwarm tot een temperatuur $T_d$ van minimum het kookpunt (103°C bij 101,3 kPa) en maximum 175 °C.

De ontsluitingstijd Δt is minstens 10 min en maximaal 480 min. Zie tabel 1 en grafiek 1 voor de ontsluitingstijden en hun respectievelijke minimum en maximum ontsluitings-temperaturen.

Laat na de ontsluiting het recipiënt afkoelen, en weeg het vervolgens opnieuw.
Indien het massaverlies bij dit monster minder is dan het massaverlies van een referentiestandaard die nog goede resultaten gaf, kan er worden verder gewerkt met dit monster.

Opmerking: Het wegen van het ontsluitingsrecipiënt vóór en na ontsluiting is facultatief.

Ga nu verder met punt 6.4.

*Voorbeelden van gesloten ontsluitingssystemen zijn gegeven in Annex C en D.*

### 6.4 OVERBRENGEN VAN HET MONSTER

Breng de ontsloten monsters kwantitatief over in een geschikte maatkolf, die op voorhand werd gespoeld met een weinig salpeterzuur en ultra puur water.
Leng aan tot de maatstreep.
Indien nodig kan de ontsluitingsoplossing nog gefiltreerd worden.

## 7 KWALITEITSCONTROLE

Per reeks monsters die ontsloten worden wordt er steeds een procedureblanco ontsloten. Dit is een volume ultra puur water dat de hele ontsluitingsprocedure doorloopt.
Hierdoor wordt de zuiverheid van de zuren en eventuele andere contaminaties gecontroleerd.

De performantie van de ontsluitingsprocedure kan nagegaan worden door:

- een gecertificeerd referentiemateriaal te ontsluiten om zo te controleren op ontsluitingsrendement, juistheid en reproduceerbaarheid
- een controlemonster te ontsluiten en zo de reproduceerbaarheid na te gaan
- reële monsters te spiken met een gekende hoeveelheid analiet

Afhankelijk van het type ontsluitingssysteem dient minstens 1x per jaar volgende controle/kalibraties te worden uitgevoerd:
- vermogen- en temperatuurskalibratie van microgolfovensystemen
- temperatuurscontrole van destructiebloksystemen

De controle/kalibratie-eis dient te voldoen aan de specificaties van de fabrikant.

## 8 REFERENTIES


- NBN-EN-ISO 15587-1: Water - Ontsluiting voor de bepaling van geselecteerde elementen in water - Deel 1 : Aqua regia ontsluiting (ISO 15587-1:2002)


Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023
http://www.emis.vito.be
emis

Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

http://www.emis.vito.be

# BIJLAGE A
# ONTSLUITING IN EEN OPEN SYSTEEM MET ELEKTRISCHE VERWARMING

## A.1 PRINCIPE

Een watermonster, met een maximale hoeveelheid vaste stoffen in suspensie van 20 g/l (zie WAC/III/D/002) en een concentratie totale organische koolstof (TOC), uitgedrukt als koolstof, kleiner dan 5 g/l (zie WAC/III/D/050), wordt ontsloten door te koken met aqua regia onder refluxcondities met behulp van elektrische verwarming gedurende minimaal 2 uur en maximaal 8 uur.

## A.2 APPARATUUR

Borosilicaatglas is onder normale omstandigheden bruikbaar voor de ontsluiting van watermonsters. Als er echter lage concentraties uitloogbare elementen moeten worden geanalyseerd (bijvoorbeeld B, Na, K en Al) kunnen andere materialen gebruikt worden. Zoals kwarts (hoge temperaturen) en polyetheen of polypropeen (lage temperaturen).

A.2.1 Ontsluitingsrecipiënt, gemaakt van borosilicaatglas en met een nominaal volume van 100 ml
A.2.2 Refluxkoeler, gemaakt van borosilicaatglas, watergekoeld en met een minimale lengte van 200 mm
A.2.3 Kooksteentjes of ruwe glazen parels
A.2.4 Verwarmingstoestel
A.2.5 Maatkolven van 100 ml

## A.3 PROCEDURE

Was alvorens te beginnen alle onderdelen van de ontsluitingsapparatuur die in contact komen met het monster met salpeterzuur. Spoel vervolgens meerdere malen na met ultra puur water.

Breng ongeveer nauwkeurig 50,0 ml ± 0,2 ml monster in het ontsluitingsrecipiënt.

Voeg hierbij kooksteentjes of glazen parels.

Voeg hierbij 12,0 ml ± 0,2 ml zoutzuur (5.1.2) en 4,0 ml ± 0,2 ml salpeterzuur (5.1.3).

Bij fel schuimen kunnen één of meer druppels antischuimingsmiddel (5.1.4) toegevoegd worden.

Schud het mengsel en laat het staan tot de eventuele zichtbare reactie gestopt is.

Sluit het ontsluitingsrecipiënt (4.2.1) aan op de refluxkoeler (4.2.3).

Plaats alles in het verwarmingstoestel en verhoog de temperatuur langzaam tot aan het kookpunt. Zorg ervoor dat de condensatiezone in de refluxkoeler niet hoger komt dan één derde van de hoogte van de koeler.

Houd deze temperatuur minstens 2 uur en maximum 8 uur aan.

Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

http://www.emis.vito.be

Laat na de ontsluiting alles afkoelen. Spoel de refluxkoeler na met ultra puur water en voeg alles bij in het ontsluitingsrecipiënt.

Breng het ontsloten monster kwantitatief over in een geschikte maatkolf, die op voorhand werd gespoeld met een weinig salpeterzuur en ultra puur water.
Leng aan tot de maatstreep.
Indien nodig kan de ontsluitingsoplossing nog gefiltreerd worden.

*Opmerking*: Als het door de aanwezigheid van vaste stoffen in suspensie onmogelijk is om een representatief volume monster te nemen kan de hoeveelheid monster ook door afwegen bepaald worden. Het is dan wel aangeraden om de dichtheid van het monster te bepalen.

Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

http://www.emis.vito.be

# BIJLAGE B
# ONTSLUITING IN EEN OPEN MICROGOLFOVENSYSTEEM

## B.1 PRINCIPE

Een watermonster, met een maximale hoeveelheid vaste stoffen in suspensie van 20 g/l (zie WAC/III/D/002) en een concentratie totale organische koolstof (TOC), uitgedrukt als koolstof, kleiner dan 5 g/l (zie WAC/III/D/050), wordt ontsloten door te koken met aqua regia onder refluxcondities in een microgolfoven gedurende minimaal 2 uur en maximaal 8 uur.

## B.2 APPARATUUR

Borosilicaatglas is onder normale omstandigheden bruikbaar voor de ontsluiting van watermonsters. Als er echter lage concentraties uitloogbare elementen moeten worden geanalyseerd (bijvoorbeeld B, Na, K en Al) kunnen andere materialen gebruikt worden. Zoals kwarts (hoge temperaturen) en polyetheen of polypropeen (lage temperaturen).

B.2.1 Ontsluitingsrecipiënt, gemaakt van borosilicaatglas en met een nominaal volume van 50 ml
B.2.2 Refluxkoeler, gemaakt van borosilicaatglas
B.2.3 Ruwe glazen parels
B.2.4 Microgolfoven
B.2.5 Maatkolven van 50 of 100 ml

## B.3 PROCEDURE

Was alvorens te beginnen alle onderdelen van de ontsluitingsapparatuur die in contact komen met het monster met salpeterzuur. Spoel vervolgens meerdere malen na met ultra puur water.

Breng ongeveer nauwkeurig 25,0 ml ± 0,1 ml monster in het ontsluitingsrecipiënt.

Voeg hierbij de glazen parels.

Voeg hierbij 6,0 ml ± 0,1 ml zoutzuur (5.1.2) en 2,0 ml ± 0,1 ml salpeterzuur (5.1.3).

Bij fel schuimen kunnen één of meer druppels antischuimingsmiddel (5.1.4) toegevoegd worden.

Schud het mengsel en laat het staan tot de eventuele zichtbare reactie gestopt is.

Sluit het ontsluitingsrecipiënt (4.2.1) aan op de refluxkoeler (4.2.3).

Plaats alles in de microgolfoven en verwarm tot aan het kookpunt.

Houd deze temperatuur minstens 2 uur en maximum 8 uur aan.

Laat na de ontsluiting alles afkoelen. Spoel de refluxkoeler na met ultra puur water en voeg alles bij in het ontsluitingsrecipiënt.

Breng het ontsloten monster kwantitatief over in een geschikte maatkolf, die op voorhand werd gespoeld met een weinig salpeterzuur en ultra puur water.
Leng aan tot de maatstreep.
Indien nodig kan de ontsluitingsoplossing nog gefiltreerd worden.

*Opmerking*: Als het door de aanwezigheid van vaste stoffen in suspensie onmogelijk is om een representatief volume monster te nemen kan de hoeveelheid monster ook door afwegen bepaald worden. Het is dan wel aangeraden om de dichtheid van het monster te bepalen.

http://www.emis.vito.be Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

http://www.emis.vito.be

# BIJLAGE C
# ONTSLUITING IN EEN GESLOTEN MICROGOLFOVENSYSTEEM

## C.1 PRINCIPE

Een watermonster, met een maximale hoeveelheid vaste stoffen in suspensie van 20 g/l (zie WAC/III/D/002) en een concentratie totale organische koolstof (TOC), uitgedrukt als koolstof, kleiner dan 5 g/l (zie WAC/III/D/050), wordt ontsloten door met aqua regia te verwarmen in een microgolfoven. De minimale ontsluitingstemperatuur is het kookpunt van de oplossing (103 °C bij 101,3 kPa) en de maximale temperatuur is 175°C. Zie tabel 1 en grafiek 1 voor de ontsluitingstijden en hun bijbehorende temperaturen.

## C.2 APPARATUUR

C.2.1 Ontsluitingsrecipiënt, gemaakt van een inert materiaal (bijvoorbeeld PTFE of kwarts) en met een nominaal volume van 100 ml
C.2.2 Microgolfoven, temperatuurs- of vermogen instelbaar in combinatie met drukmeting
C.2.3 Maatkolven van 50 of 100 ml
C.2.4 Thermometer, gecalibreerd minstens over het gebied van 10 °C tot 50 °C, afleesbaar tot op 0,1 °C.

## C.3 PROCEDURE

Was alvorens te beginnen alle onderdelen van de ontsluitingsapparatuur die in contact komen met het monster met salpeterzuur. Spoel vervolgens meerdere malen na met ultra puur water.

Breng ongeveer nauwkeurig 25,0 ml ± 0,1 ml monster in het ontsluitingsrecipiënt.

Voeg hierbij 6,0 ml ± 0,1 ml zoutzuur (5.1.2) en 2,0 ml ± 0,1 ml salpeterzuur (5.1.3).

Bij fel schuimen kunnen één of meer druppels antischuimingsmiddel (5.1.4) toegevoegd worden.

Schud het mengsel en laat het staan tot de eventuele zichtbare reactie gestopt is.

Sluit het ontsluitingsrecipiënt en weeg het, en plaats het in de microgolfoven.

Verwarm tot een temperatuur $T_d$ van minimum het kookpunt (103°C bij 101,3 kPa) en maximum 175 °C.

De ontsluitingstijd Δt is minstens 10 min en maximaal 480 min. Zie tabel 1 en grafiek 1 voor de ontsluitingstijden en hun respectievelijke minimum en maximum ontsluitings-temperaturen. Kies de ontsluitingstijden en –temperaturen zodanig dat er steeds binnen het grijs gekleurde gebied van grafiek 1 gewerkt wordt.

Laat na de ontsluiting het recipiënt afkoelen, en weeg het vervolgens opnieuw.
Indien het massaverlies bij dit monster minder is dan het massaverlies van een referentiestandaard die nog goede resultaten gaf, kan er worden verder gewerkt met dit monster.

Opmerking: Het wegen van het ontsluitingsrecipiënt vóór en na ontsluiting is facultatief.

Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

Breng het ontsloten monster kwantitatief over in een geschikte maatkolf, die op voorhand werd gespoeld met een weinig salpeterzuur en ultra puur water.
Leng aan tot de maatstreep.
Indien nodig kan de ontsluitingsoplossing nog gefiltreerd worden.

*Opmerking*: Als het door de aanwezigheid van vaste stoffen in suspensie onmogelijk is om een representatief volume monster te nemen kan de hoeveelheid monster ook door afwegen bepaald worden. Het is dan wel aangeraden om de dichtheid van het monster te bepalen.

## C.4 PROCEDURE OM DE RELATIE TUSSEN MICROGOLFOVEN VERMOGEN EN TEMPERATUUR TE BEPALEN BIJ VERMOGEN-GECONTROLEERDE SYSTEMEN MET DRUKMETING

Verschillende gesloten microgolfoven systemen zijn eerder vermogen-gecontroleerd dan temperatuurs-gecontroleerd. Deze toestellen hebben wel de mogelijkheid om de druk op het ontsluitingsrecipiënt te meten.
Hieronder zijn de procedures beschreven om de relatie tussen vermogen en temperatuur te bepalen.

### C.4.1 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 twee-punts-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 een concentratie van punten wordt genomen in het werkingsgebied. Non-lineariteit komt vaak voor in het hogere gedeelte van de kalibratie.

Om te bepalen of er al dan niet een twee-punts- 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 microgolfstralen absorbeert (polyetheen of polypropeen, géén glas).

Meet de temperatuur tot op ± 0,1 °C.

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

http://www.emis.vito.be

Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

http://www.emis.vito.be

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 ± 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. |

### C.4.2 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 C.4.1.

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

De temperatuurskalibratie moet steeds gere-evalueerd 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 C.4.1.

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. Controleer dan of de ontsluitingscondities nog binnen het gebied in grafiek 1 vallen.

http://www.emis.vito.be --- Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

http://www.emis.vito.be

# BIJLAGE D
# ONTSLUITING IN EEN GESLOTEN SYSTEEM MET AUTOCLAAF

## D.1 PRINCIPE

Een watermonster, met een maximale hoeveelheid vaste stoffen in suspensie van 20 g/l (zie WAC/III/D/002) en een concentratie totale organische koolstof (TOC), uitgedrukt als koolstof, kleiner dan 5 g/l (zie WAC/III/D/050), wordt ontsloten door met aqua regia te verwarmen in een microgolfoven. De minimale ontsluitingstemperatuur is het kookpunt van de oplossing (103 °C bij 101,3 kPa) en de maximale temperatuur is 175°C. Zie tabel 1 en grafiek 1 voor de ontsluitingstijden en hun bijbehorende temperaturen.

## D.2 APPARATUUR

D.2.1 Ontsluitingsrecipiënt, gemaakt van een inert materiaal (bijvoorbeeld PTFE of kwarts) en met een nominaal volume van 100 ml

D.2.2 Autoclaaf, drukinstelbaar zodat er in het temperatuursgebied van 103 °C tot 175 °C gewerkt kan worden

D.2.3 Maatkolven van 50 of 100 ml

## D.3 PROCEDURE

Was alvorens te beginnen alle onderdelen van de ontsluitingsapparatuur die in contact komen met het monster met salpeterzuur. Spoel vervolgens meerdere malen na met ultra puur water.

Breng ongeveer nauwkeurig 50,0 ml ± 0,2 ml monster in het ontsluitingsrecipiënt.

Voeg hierbij 12,0 ml ± 0,2 ml zoutzuur (5.1.2) en 4,0 ml ± 0,2 ml salpeterzuur (5.1.3).

Bij fel schuimen kunnen één of meer druppels antischuimingsmiddel (5.1.4) toegevoegd worden.

Schud het mengsel en laat het staan tot de eventuele zichtbare reactie gestopt is.

Sluit het ontsluitingsrecipiënt en weeg het, en plaats het in de autoclaaf.

Stel de druk in tot op de waarde gelijk aan de gasdruk van water bij de ontsluitingstemperatuur $T_d$.

De ontsluitingstijd Δt is minstens 10 min en maximaal 480 min. Zie tabel 1 en grafiek 1 voor de ontsluitingstijden en hun respectievelijke minimum en maximum ontsluitings-temperaturen. Kies de ontsluitingstijden en –temperaturen zodanig dat er steeds binnen het grijs gekleurde gebied van grafiek 1 gewerkt wordt.

Laat na de ontsluiting het recipiënt afkoelen, en weeg het vervolgens opnieuw.
Indien het massaverlies bij dit monster minder is dan het massaverlies van een referentiestandaard die nog goede resultaten gaf, kan er worden verder gewerkt met dit monster.

Breng het ontsloten monster kwantitatief over in een geschikte maatkolf, die op voorhand werd gespoeld met een weinig salpeterzuur en ultra puur water.
Leng aan tot de maatstreep.

Indien nodig kan de ontsluitingsoplossing nog gefiltreerd worden.

*Opmerking*: Als het door de aanwezigheid van vaste stoffen in suspensie onmogelijk is om een representatief volume monster te nemen kan de hoeveelheid monster ook door afwegen bepaald worden. Het is dan wel aangeraden om de dichtheid van het monster te bepalen.

Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023
http://www.emis.vito.be

Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023

http://www.emis.vito.be

# BIJLAGE E
# SPECIALE ONTSLUITINGSMETHODEN

Voor afvalwater dient een ontsluiting te worden uitgevoerd conform WAC/III/B/001 of WAC/III/B/002. Indien specifiek het gehalte aan Al incl. $Al_2O_3$, Ce incl. $CeO_2$, Ti incl. $TiO_2$ en/of Sn incl. $SnO_2$ wordt aangevraagd, wordt de speciale ontsluitingsmethode zoals hieronder beschreven toegepast. Op het analyseverslag dient duidelijk vermeld te worden welke ontsluitingsmethode werd toegepast.

## E.1 BEPALING VAN TITANIUM

De kritische factoren bij de accurate bepaling van titaandioxide ($TiO_2$) in afvalwater zijn zowel de **voorbereiding** (opschudden en homogeniseren) als het gebruikte **destructiereagens** (type zuur).

### E.1.1 ONTSLUITING CONFORM ISO 11885:2007 ANNEX A.2

De methode zoals beschreven in deze annex is van toepassing mits volgende aanvullingen:

- De destructie kan uitgevoerd worden met diverse ontsluitingstoestellen mits de destructie onder gecontroleerde omstandigheden van temperatuur en tijd kan uitgevoerd worden.
- Voor de destructie kan oa. gebruik gemaakt worden van de Kjeldahl-destructieblok.
- Breng 100 ml (afval)water in de destructiebuis en voeg 2 g ammoniumsulfaat Pro analyse, 3 ml $H_2SO_4$ Pro analyse en een aantal groffe kookpareltjes toe. Bij voorkeur wordt een interne standaard toegevoegd.
- De destructiebuizen worden in de destructieblok geplaatst en naar 250°C gebracht. Deze temperatuur wordt vervolgens ± 1 uur aangehouden (tot water is ingedampt). Op het einde van de verwarmingstijd kan men witte dampen van $H_2SO_4$ waarnemen.
- Vervolgens voegt men opnieuw 2 g ammoniumsulfaat Pro analyse en 3 ml $H_2SO_4$ Pro analyse toe. De temperatuur wordt verhoogd naar 300°C en gedurende 1 uur aangehouden.
- Indien de oplossing nog niet helder is, voegt men nogmaals 2 g ammoniumsulfaat Pro analyse en 3 ml $H_2SO_4$ Pro analyse toe. De oplossing wordt gedurende 1 uur verwarmd bij 300°C.

  Opmerking: De destructietemperatuur mag bijgestuurd worden mits bij de validatie maximale rendementen worden bekomen bij de ontsluiting van een controlemonster dat de oxidevorm van Ti (en/of Al, Ce, Sn, indien relevant) bevat.

- Na deze laatste stap moet de oplossing helder zijn. Indien dit niet het geval is, moet een kleinere hoeveelheid monster worden afgewogen.
- Het resterende volume wordt aangelengd tot 50 ml met ultrapuur water.
- Na afkoelen van de destructiebuizen wordt de inhoud kwantitatief overgebracht in een maatkolf van 100 ml, eventueel na filtratie, en aangelengd tot de maatstreep met ultrapuur water.
- Bij elke serie van destructies wordt een procedureblanco uitgevoerd.

### E.1.2 GESLOTEN DESTRUCTIEMETHODE MET ZOUTZUUR, SALPETERZUUR, WATERSTOFFLUORIDE EN BOORZUUR (AFGELEID VAN CMA 2/II/A.3)

Deze methode is de referentiemethode voor de bepaling van het “totale metaalgehalte” in slib, bodem, vliegas, korrelas, afvalstoffen, metaalslakken, van met stof -en vliegas beladen filters. Zowel de metalen die organisch als anorganisch gebonden zijn worden hierbij vrijgezet. De aanwezige metalen worden omgezet in de oplosbare zouten zodat ze aansluitend kunnen gemeten

worden met het inductief gekoppeld plasma atoom emissie spectrometrie (ICP-AES), vlam atomaire absorptie spectrometrie (AAS-vlam), atomaire fluorescentie spectrometrie of andere alternatieve meetmethoden.
**Homogeniseer** het monster door opschudden. Breng het monster in zijn geheel over in een beker. Voeg een magneet toe en plaats het geheel op een magnetische roerder. Breng onder **stevig roeren** 20 ml monster volumetrisch met automatische pipet van 5 ml in het ontsluitingsrecipiënt.
Het monster wordt **uitgedampt**. Voeg daarna 6 ml HCl supprapur, 2 ml $HNO_3$ subboiled en 4 ml HF supprapur toe aan de monsters en sluit de recipiënten af. Plaats recipiënten in de microgolfoven en start onderstaand ontsluitingsprogramma :

| **STAP 1** | |
|---|---|
| 6 ml HCl, 2 ml $HNO_3$ en 4 ml HF | |
| Tijd (min) | Vermogen (W) |
| 2 | 250 |
| 2 | 0 |
| 5 | 250 |
| 5 | 400 |
| 5 | 500 |

Nadat het programma beëindigd is laat men de recipiënten voldoende afkoelen door ze in de met water gevulde gootsteen te plaatsen. Open dan voorzichtig de recipiënten gebruikmakend van de momentsleutel en laat eventuele gassen voorzichtig ontsnappen. Voeg vervolgens 44 ml van de 4 % m/v boorzuuroplossing toe en sluit de recipiënten terug af. Plaats de recipiënten met hun beschermingsmantels in de carrousel op het nummer zoals in het ontsluitingsboekje staat vermeld. Plaats de carrousel in de microgolfoven. Verwarm de monsters nogmaals door ze gedurende 3 minuten bij 300 Watt in microgolfoven te plaatsen.

| **STAP 2** | |
|---|---|
| 44 ml 4 % (m/v) $H_3BO_3$ | |
| Tijd (min) | Vermogen (W) |
| 3 | 300 |

Nadat het programma beëindigd is laat men de recipiënten voldoende afkoelen door ze in de met water gevulde gootsteen te plaatsen. Open dan voorzichtig de recipiënten gebruikmakend van de momentsleutel en laat eventuele gassen voorzichtig ontsnappen. Spoel vervolgens het deksel af in de recipiënt. Daarna worden de monsters gefiltreerd over een 45 µm membraamfilter. Het filtraat wordt opgevangen in een plastic kolfje van 100 ml. Deze handeling dient kwantitatief te gebeuren zodat we geen verliezen hebben aan materiaal. Spoel de inhoud van de recipiënten na over de membraamfilter met een weinig ultra puur water. Leng kolfje aan tot de maatstreep. De eindconcentratie aan zoutzuur, salpeterzuur, waterstoffluoride en boorzuur moet minimaal 6% v/v, 2% v/v, 4% v/v en 44% v/v ( van 4% m/v boorzuuroplossing ) bedragen.

### E.1.3 METHODE AFV 20

Homogeniseer het staal door krachtig schudden. Giet ± 400 ml over in een beker van 600 ml. Plaats op een magnetische roerder en pipetteer, onder matig roeren, 100 mlstaal. Breng over in de destructiekolf. Voeg een 6-tal glazen pareltjes toe. De kolf wordt onder een hoek van 45° in de statief geklemd, ongeveer 10 cm boven de bunsenbrander. Voeg 12 ml geconcentreerd $H_2SO_4$ (met dispenser) toe, meng voorzichtig en verwarm tot heldere oplossing. Hierbij ontwijken witte nevels van $SO_2$ en $SO_3$. Laat afkoelen tot kamertemperatuur. Leng aan met demi-water en filtreer af op



http://www.emis.vito.be Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023
emis

een witbandfilter waarbij men het filtraat opvangt in maatkolfje van 250 ml. Was met lichtjes opgewarmd $H_2SO_4$ 10 %. Koel de maatkolf, leng aan en homogeniseer.

### E.2 BEPALING VAN ARSEEN

Bij de bepaling van arseen met de hydride techniek mag de destructiemethode conform Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20th ed.) Methode 3114 B (4d) toegepast worden. Deze methode omvat een ontsluiting van het monster met $H_2SO_4$ en $K_2S_2O_8$.

### E.3 BEPALING VAN ALUMINIUM, CERIUM EN TIN

Bij de bepaling Al, Ce en Sn wordt de destructiemethode zoals beschreven in ISO 11885:2007 Annex A.2 toegepast. Eenzelfde destructiemethodiek als voor de bepaling van Ti en beschreven in paragraaf E.1.1 kan worden toegepast.

http://www.emis.vito.be Ministerieel besluit van 16 juni 2023 --- Belgisch Staatsblad van 06 juli 2023