

Ontsluitingsmethode voor olie

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/III/F van **november 2018**.

Voor de bepaling van het 'totale' metaalgehalte in olie wordt een ontsluitingsmethode op het te analyseren monster toegepast. Zowel de metalen die organisch als anorganisch gebonden zijn worden hierbij vrijgezet. De aanwezige metalen worden omgezet in de oplosbare metaalzouten zodat ze aansluitend kunnen gemeten worden met inductief gekoppeld plasma atoom emissie spectrometrie (ICP-AES), atomaire absorptie spectrometrie (AAS) of andere meetmethoden.

Zoals beschreven in CMA/2/III/G kan de ontsluitingsmethode volgens IP 592 ook worden toegepast.

2 MONSTERBEHANDELING

De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B en de monstervoorbehandeling in CMA/5/B.7. Belangrijk is om onmiddellijk een testportie te nemen na grondige homogenisatie.

3 OPMERKINGEN

- Tijdens de monsterbehandeling en -ontsluiting dienen speciale voorzorgen genomen te worden om mogelijke contaminatie te voorkomen.
- Vermijd contact met rubber, verf en alle metalen materialen.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 analytische balans (0,1 mg nauwkeurig)
- 4.2 pipetten
- 4.3 maatkolven
- 4.4 microgolfoven. De microgolfoven is voorzien van een programmeerbaar vermogen dat kan ingesteld worden binnen ± 10 W van het vereiste vermogen. Typisch kan een vermogen tot 1500 W worden ingesteld. Indien nodig, kalibreer de microgolfoven volgens de instructies van de leverancier.

Opmerking: De microgolfoven is bij voorkeur uitgerust met een temperatuurs- en/of drukcontrole.

Opmerking: De procedure om de relatie te bepalen tussen microgolf vermogen en temperatuur is beschreven in bijlage A.

- 4.5 ontsluitingsrecipiënten voor microgolfoven, deze moeten temperatuur- en drukresistent zijn en geschikt zijn om het monster-zuurmengsel te kunnen bevatten (inert materiaal bv. PTFE)

5 REAGENTIA

De gebruikte reagentia zijn van een hoge zuiverheidsgraad om de blanco bijdrage beperkt te houden.

- 5.1 ultra puur water (elektrische geleidbaarheid kleiner dan $0,1 \text{ mS m}^{-1}$, equivalent met een weerstand groter dan $0,01 \text{ M}\Omega \text{ m}$ bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een waterzuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan $0,18 \text{ M}\Omega \text{ m}$ (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).
- 5.2 salpeterzuur, HNO_3 65%, Suprapur, $d = 1.40$
- 5.3 waterstofperoxide, H_2O_2 30%, Suprapur, $d = 1.11$

6 MICROGOLFOVEN ONTSLUITING

Breng 0,2 tot 0,5 g tot op 0,1 mg nauwkeurig afgewogen gehomogeniseerd oliemonster in het ontsluitingsrecipiënt. De oliemonsters worden steeds in tweevoud ontsloten.

Voeg achtereenvolgens 5 ml salpeterzuur HNO_3 en 2 ml waterstofperoxide H_2O_2 toe aan het monster.

Opmerking: Bij de bepaling van elementen zoals Sn en Sb kan de toevoeging van HCl (bijv. 1%) noodzakelijk zijn om deze elementen volledig in oplossing te brengen.

Sluit de recipiënten af en plaats de recipiënten met hun beschermingsmantels in de carrousel. Vul alle posities van de carrousel. Indien niet alle posities zijn ingenomen door monster, vul de resterende recipiënten met een zelfde hoeveelheid zuurmengsel. Plaats de carrousel in de microgolfoven en voer het ontsluitingsprogramma uit.

Voorgesteld ontsluitingsprogramma:

Tijd	Vermogen	Interne Temperatuur	Externe Temperatuur	Druk
1 min	250 Watt		35°C	
5 min	0 Watt			
1 min	250 Watt		35°C	
5 min	0 Watt			
5 min	250 Watt		35°C	
5 min	400 Watt		35°C	
10 min	0 Watt			
1 min	600 Watt		35°C	
30 min	Ventileren			

Opmerking: Het exacte ontsluitingsprogramma kan variëren afhankelijk van het gebruikte apparaat, maar de condities getoond in bovenstaande tabel zijn geschikt bevonden.

Laat de recipiënten afkoelen om verliezen van mogelijk aanwezige vluchtige elementen zoals Hg of As te vermijden. Open voorzichtig de recipiënten en laat eventuele gassen voorzichtig ontsnappen in een trekkast.

Controleer of het monster na deze eerste ontsluiting voldoende is ontsloten. Indien niet, voeg opnieuw 2 ml H₂O₂ toe en voer bovenstaand ontsluitingsprogramma nogmaals uit. Laat de recipiënten afkoelen. Breng het monster kwantitatief over in een geschikte maatkolf. Spoel de inhoud van de recipiënten na met een weinig ultra puur water en leng aan tot de maatstreep.

7 KWALITEITSCONTROLE

- Bij iedere reeks monsterontsluitingen dient er een procedureblanco en een onafhankelijk controlemonster te worden meegenomen. De procedureblanco bevat enkel de reagentia en doorloopt dezelfde procedure als de monsters.
- Afhankelijk van het type ontsluitingssysteem dient minstens 1x per jaar een vermogen- en/of temperatuurskalibratie te worden uitgevoerd. De controle/kalibratie-eis dient te voldoen aan de specificaties van de fabrikant.

8 REFERENTIE

- IP 592 (2011) Determination of lead, nickel, chromium, copper, zinc, arsenic, cadmium, thallium, antimony, cobalt, manganese and vanadium in burner fuels derived from waste mineral oils — Inductively coupled plasma mass spectrometry method

BIJLAGE A PROCEDURE OM DE RELATIE TUSSEN MICROGOLFOVEN VERMOGEN EN TEMPERATUUR TE BEPALEN BIJ VERMOGEN-GECONTROLEERDE SYSTEMEN MET DRUKMETING

Voor temperatuurs-gecontroleerde systemen is deze kalibratie procedure niet nodig.

Verschillende gesloten microgolfoven systemen zijn eerder vermogens-gecontroleerd dan temperatuurs-gecontroleerd. Deze toestellen hebben de mogelijkheid om de druk op het ontsluitingsrecipiënt te meten. In paragraaf A.1 en A.2 zijn de procedures beschreven om de relatie tussen vermogen en temperatuur te bepalen.

A.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 tweepunts-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 verschillende punten worden genomen in het relevante werkingsgebied. Non-lineariteit komt vaak voor in het hogere gedeelte van de kalibratie.

Om te bepalen of er al dan niet een tweepunts- 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 polypropreen, géén glas).

Meet de temperatuur tot op $\pm 0,1$ °C.

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

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 $\pm 0,1$ °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.

A.2 Temperatuurskalibratie

Meet, bij constante kamertemperatuur T_a , de ontsluitingsdruk p , uitgedrukt in kPa, bij verschillende vermogensinstellingen. Gebruik makend van 25,0 ml $\pm$ 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 paragraaf A.1.

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

De temperatuurskalibratie moet steeds geherevalueerd 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 paragraaf A.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.