

Eindrapport

Bepaling van halogenen en zwavel in vaste stoffen met Combustion Ion Chromatography

C. Vanhoof, F. Beutels, A. Cluyts, J. De Wit, K. Duyssens, E. Poelmans, W. Wouters en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van de OVAM
2014/SCT/R/4

Juni 2014



VITO NV

Boeretang 200 - 2400 MOL - BELGIE
Tel. + 32 14 33 55 11 - Fax + 32 14 33 55 99
vito@vito.be - www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)
Bank 375-1117354-90 ING
BE34 3751 1173 5490 - BBRUBEBB

SAMENVATTING

Het gehalte aan zwavel, chloor, fluor en/of broom dient in het kader van de vigerende Vlaamse milieuwetgeving te worden bepaald op diverse afvalstromen zoals o.a. refuse derived fuel, rubber granulaten, post shredder residu en plastics van AEEAⁱ toestellen.

Voor de analyse van deze parameters zijn in het huidige CMA 3 afzonderlijke destructies (bom, hydropyrolyse en microgolfdestructie) en 3 afzonderlijke bepalingsmethodes noodzakelijk (doorstroomanalyse, ionenchromatografie en ICP-AES). De bomdestructie en de hydropyrolyse zijn bovendien nauwelijks automatiseerbaar. De huidige CMA methoden voor de bepaling van halogenen (Cl, F) en zwavel (S) op vaste afvalstoffen zijn grotendeels gebaseerd op validatie onderzoek dat werd uitgevoerd binnen het referentielaboratorium in 2003.

In deze studie werd de Combustion Ion Chromatography geëvalueerd. Deze techniek laat toe om met één destructie en één meting zowel Cl, F, Br en S te bepalen in vaste stoffen. Dit instrument is bovendien automatiseerbaar voor vaste stoffen en vloeistoffen. Voor de evaluatie van de Combustion Ion Chromatography werden bij 2 leveranciers (Mitsubishi, Japan en Metrohm, België) vergelijkende testen uitgevoerd op een aantal referentiematerialen en 10 reële monsters (fractie < 0.5 mm).

De bekomen resultaten tonen aan dat de Combustion-IC inzetbaar is voor het analyseren van afvalstoffen. Niettegenstaande zijn er aandachtspunten bij het uitvoeren van deze analyses zoals heterogeniteit van het monster (in relatie met de beperkte intake van 20 à 30 mg). In functie van het type monster en het gebruikte toestel dient de nodige aandacht besteed te worden aan de toegepaste methode. Toch moet het haalbaar zijn om één robuuste methode als basis methode naar voren te schuiven (bv. geen preconcentratiekolom, H₂O₂ of hydrazine toevoegen aan absorptievloeistof voor de kwantitatieve bepaling van S, gebruik van katalysator voor het bekomen van een goede en reproduceerbare verbranding,...).

Een belangrijk aspect bij het gebruik van de Combustion-IC is de tijdswinst (kostprijs) die op deze analyses kan bespaard worden. Met de Combustion-IC duurt de verbranding (in zijn totaliteit) ongeveer 30 minuten. Terwijl de ionchromatografische meting loopt, kan het volgende monster reeds geïntroduceerd worden in de verbrandingsoven. Het systeem kan uitgerust worden met een carroussel. Deze methode zal niet enkel de kostprijs van de analyse significant reduceren maar ook de gebruiksvriendelijkheid, de automatiseerbaarheid en snelheid/doorstroomtijd significant verbeteren. De tijdswinst wordt geschat op een factor 5 à 10.

Deze ervaringen zullen verder besproken worden binnen CEN TC 292 waar de ontwikkeling van een nieuwe EN norm aangaande Combustion Ion Chromatography op de agenda staat, zodanig dat de aanpak ook op Europees niveau wordt opgevolgd. In elk geval zal er gewaakt worden over de afstemming tussen CMA en EN-normen.

ⁱ AEEA: Afdankte elektrische en elektronische apparaten.

INHOUD

Samenvatting	I
Inhoud	II
Lijst van tabellen	III
Lijst van figuren	IV
HOOFDSTUK 1. Inleiding	1
HOOFDSTUK 2. Beschrijving Combustion Ion Chromatography	3
HOOFDSTUK 3. Beschrijving referentie- en analysemonsters	7
3.1. <i>Referentiemonsters</i>	7
3.2. <i>Reële monsters</i>	7
HOOFDSTUK 4. Resultaten bekomen met de CMA referentiemethoden	11
4.1. <i>Beschrijving analysemethoden</i>	11
4.2. <i>Resultaten referentiemonsters</i>	11
4.3. <i>Resultaten reële monsters</i>	12
HOOFDSTUK 5. Resultaten bekomen met Combustion Ion Chromatography	18
5.1. <i>Beschrijving Combustion-IC Mitsubishi</i>	18
5.2. <i>Beschrijving Combustion-IC Metrohm</i>	20
5.3. <i>Analyse van referentiematerialen met Combustion-IC Mitsubishi</i>	22
5.4. <i>Analyse van referentiematerialen met Combustion-IC Metrohm</i>	23
5.5. <i>Samenvatting referentiemonsters</i>	29
5.6. <i>Analyse van reële monsters met Combustion-IC Mitsubishi</i>	30
5.7. <i>Analyse van reële monsters met Combustion-IC Metrohm</i>	31
5.8. <i>Samenvatting reële monsters</i>	42
5.9. <i>Besluit</i>	44
HOOFDSTUK 6. Besluit	46
Literatuurlijst	47

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 Gecertificeerde waarden van referentiematerialen	7
Tabel 2 Beschrijving monstertypes	8
Tabel 3 Overzicht referentie destructiemethoden voor de bepaling van S, Cl en F	11
Tabel 4 Analyseresultaten van de referentiematerialen met CMA methoden	11
Tabel 5 Bevindingen bij bomverbranding en hydropyrolyse van de reële monster	12
Tabel 6 Resultaten van de reële monsters met de CMA methoden	14
Tabel 7 Meetcondities referentiemonsters met toestel 1	22
Tabel 8 Samenvattende analyseresultaten Combustion-IC van referentiematerialen met toestel 1	22
Tabel 9 Analyseresultaten van F en Cl met Combustion-IC van 2 referentiematerialen met toestel 2	24
Tabel 10 Analyseresultaten van F, Cl en Br met Combustion-IC van 2 referentiematerialen met toestel 2	25
Tabel 11 Analyseresultaten van Cl, Br en S met Combustion-IC van 2 referentiematerialen met toestel 2	26
Tabel 12 Overzicht analyseresultaten Combustion-IC van referentiematerialen met toestel 2 bekomen met de 'basismethode'	28
Tabel 13 Overzicht analyseresultaten Combustion-IC van reële monsters met toestel 1	30
Tabel 14 Combustion-IC resultaten van reële monster met toestel 2	37
Tabel 15 Overzicht analyseresultaten Combustion-IC van reële monsters met toestel 2	41

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1 Schematische weergave van een Combustion IC systeem (Bron: Metrohm)	3
Figuur 2 Combustion IC systeem vaste stoffen Mitsubishi (Bron: Mitsubishi)	4
Figuur 3 Combustion IC-systeem vaste stoffen Metrohm (Bron: Metrohm)	4
Figuur 4 Combustion IC-systeem vaste stoffen PAC (Bron: PAC)	4
Figuur 5 Monsterwisselaar vaste monsters (Bron: Metrohm)	5
Figuur 6 Combustion module met vlamsensor (Bron: Metrohm)	6
Figuur 7 (L) Plaatsen van kwarts schuitje in auto boot driver, (R) introductie in oven (Toestel: Metrohm)	6
Figuur 8 Monster CIC1 (fijne shredder) – links: origineel, midden: < 1 mm, rechts: < 0.5 mm	8
Figuur 9 Monster CIC2 (RDF) – links: < 1 mm, rechts: < 0.5 mm	8
Figuur 10 Monster CIC3 (RDF) – links: < 1 mm, rechts: < 0.5 mm	8
Figuur 11 Monster CIC4 (zuiveringsslib) – links: < 1 mm, rechts: < 0.5 mm	9
Figuur 12 Monster CIC5 (post shredder residue/RDF) – links: origineel, midden: < 1 mm, rechts: < 0.5 mm	9
Figuur 13 Monster CIC6 (post shredder residue) – links: origineel, midden: < 1 mm, rechts: < 0.5 mm	9
Figuur 14 Monster CIC7 (post shredder residue/fluff) – links: origineel, midden: < 1 mm, rechts: < 0.5 mm	9
Figuur 15 Monster CIC8 (rubber granulaten) – links: < 1 mm, rechts: < 0.5 mm	10
Figuur 16 Monster CIC9 (plastics) – links: origineel, midden: < 1 mm, rechts: < 0.5 mm	10
Figuur 17 Monster CIC10 (gummi fractie) – links: origineel, midden: < 1 mm, rechts: < 0.5 mm	10
Figuur 18 Zwavel resultaten bekomen met de CMA methoden	16
Figuur 19 Chloor resultaten bekomen met de CMA methode	16
Figuur 20 Broom resultaten bekomen met de CMA methode	17
Figuur 21 Fluoride resultaten bekomen met de CMA methoden	17
Figuur 22 Combustion-IC module van Mitsubishi	18
Figuur 23 Schematische weergave van het verbrandingsproces-1	19
Figuur 24 Schematische weergave van het verbrandingsproces-2	19
Figuur 25 Combustion-IC module van Metrohm	20
Figuur 26 Schematische weergave van Combustion-IC Module van Metrohm	20
Figuur 27 Inline matrix eliminatie van H ₂ O ₂ (Bron: Metrohm)	21
Figuur 28 Voorbeeld ionenchromatogram	21
Figuur 29 Overzicht F resultaten van de gecertificeerde monsters met de verschillende methoden	29
Figuur 30 Overzicht Cl resultaten van de gecertificeerde monsters met de verschillende methoden	29
Figuur 31 Overzicht S resultaten van de gecertificeerde monsters met de verschillende methoden	30
Figuur 32 Fluor resultaten van de reële monsters bekomen met de CMA methoden en de CIC methoden	42
Figuur 33 Chloor resultaten van de reële monsters bekomen met de CMA methode en de CIC methoden	43
Figuur 34 Broom resultaten van de reële monsters bekomen met de CMA methode en de CIC methode	43
Figuur 35 Zwavel resultaten van de reële monsters bekomen met de CMA methoden en de CIC methoden	44

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

Het gehalte aan zwavel, chloor, fluor en/of broom dient te worden bepaald op diverse afvalstromen zoals o.a. refuse derived fuel, rubber granulaten, post shredder residu en plastics van AEEAⁱⁱ toestellen.

Voor de analyse van deze parameters zijn in het huidige CMA 3 afzonderlijke destructies noodzakelijk (bom, hydropyrolyse en microgolfdestructie) en 3 afzonderlijke bepalingsmethodes (doorstroomanalyse, ionenchromatografie en ICP-AES). De bomdestructie en de hydropyrolyse zijn bovendien nauwelijks automatiseerbaar. De huidige CMA methoden voor de bepaling van halogenen (Cl, F) en zwavel (S) op vaste afvalstoffen zijn grotendeels gebaseerd op validatie onderzoek dat werd uitgevoerd binnen het referentielaboratorium in 2003¹.

Door gebruik te maken van combustion ion chromatography zou met één destructie en één bepaling zowel Cl, F, Br en S kunnen bepaald worden in vaste stoffen. Dit instrument is bovendien automatiseerbaar voor vaste stoffen en vloeistoffen en wordt door verschillende fabrikanten reeds commercieel aangeboden. De tijdswinst (kostprijs) die op deze analyses kan worden bespaard wordt geschat op een factor 10 en om deze reden werd reeds door een aantal erkende laboratoria gevraagd om deze methode te kunnen inzetten.

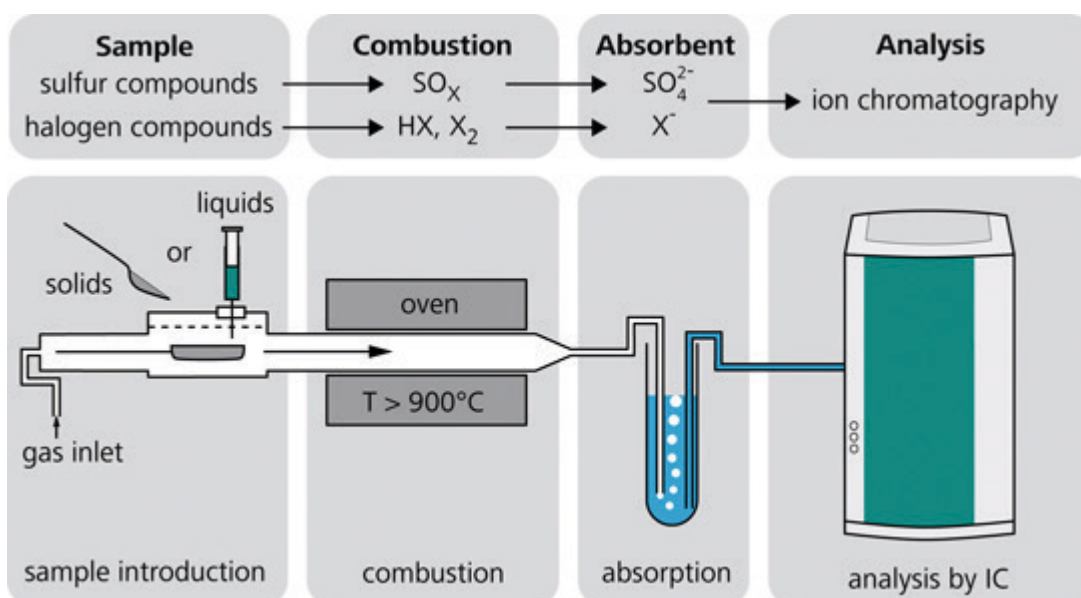
In 2012 werd een evaluatie uitgevoerd van deze techniek op basis van besprekingen met leveranciers en demo's georganiseerd door de verschillende leveranciers². Op basis hiervan wordt verondersteld dat deze methode in de toekomst alle huidige CMA methoden voor de bepaling van halogenen en zwavel potentieel kan vervangen. Dit zal niet enkel de kostprijs van de analyse significant reduceren maar ook de gevoeligheid, gebruiksvriendelijkheid, automatiseerbaarheid en snelheid verbeteren. Daarnaast zal binnen CEN TC 292 de ontwikkeling van een nieuwe EN norm aangaande combustion ion chromatography (CIC) worden opgevolgd. In elk geval zal er gewaakt worden over de afstemming tussen CMA en EN-normen.

Deze studie omvatte de validatie van de CIC methode voor de bepaling van halogenen en zwavel op afvalstoffen, waarbij op referentiemonsters en reële monsters een vergelijking werd uitgevoerd met de bestaande CMA methodes.

ⁱⁱ AEEA: Afgedankte elektrische en elektronische apparaten.

HOOFDSTUK 2. BESCHRIJVING COMBUSTION ION CHROMATOGRAPHY

Bij Combustion-IC wordt het monster in een pyrolyse oven onder optimale omstandigheden gedestruëerd. Nadat het monster thermisch wordt gedestruëerd in een Ar atmosfeer, wordt het verbrand in aanwezigheid van O_2 en H_2O . De verbrandingsproducten worden automatisch opgenomen in de absorptievloeistof. H_2O_2 wordt toegevoegd aan de absorptieoplossing om alle SO_2 , gevormd door een onvolledige oxidatie van S tot SO_3 , te oxideren, zodat het kan geanalyseerd worden in de vorm van SO_4^{2-} . Deze oplossing wordt vervolgens geïnjecteerd in een ionenchromatograaf. In Figuur 1 is een schematische weergave van het Combustion-IC gegeven.

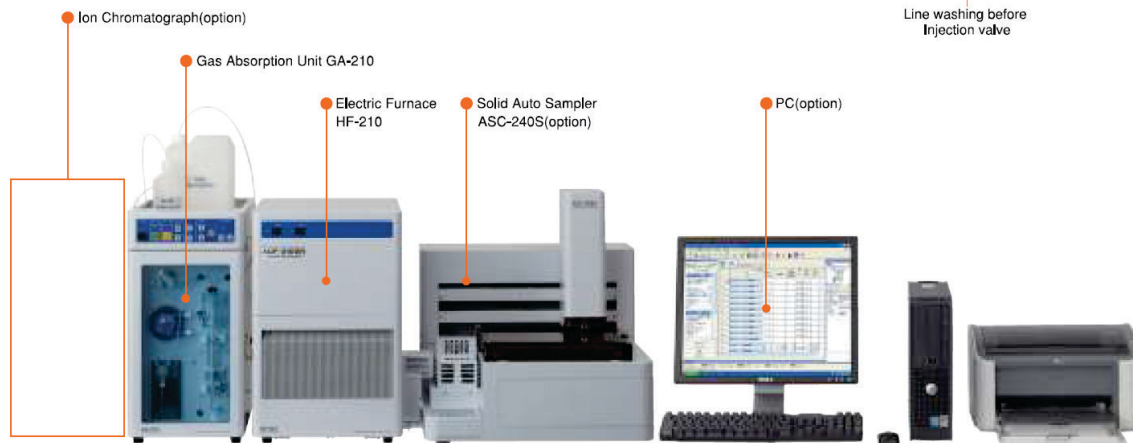


Figuur 1 Schematische weergave van een Combustion IC systeem (Bron: Metrohm³)

Er zijn verschillende Combustion-IC systemen beschikbaar op de Europese commerciële markt. Voorbeelden zijn:

- Combustion-IC systeem van Mitsubishi (Figuur 2)
- Combustion-IC systeem van Metrohm (Figuur 3)
- Combustion-IC systeem van PAC/Antek (Figuur 4)

AQF-2100H System Configuration Example.



Figuur 2 Combustion IC systeem vaste stoffen Mitsubishi (Bron: Mitsubishi)



Figuur 3 Combustion IC-systeem vaste stoffen Metrohm (Bron: Metrohm)



Figuur 4 Combustion IC-systeem vaste stoffen PAC (Bron: PAC)

Alle systemen hebben de mogelijkheid om zowel vaste stoffen als vloeistoffen te meten. Hiervoor kan voor vloeistoffen een afzonderlijke monsterwisselaar worden voorzien of de opstelling voor vaste monsters (Figuur 5) kan ook gebruikt worden om waterstalen te meten. Deze worden dan rechtstreeks in een verbrandingsschuitje (ev. voorzien van kwartswol) geïnjecteerd en als zodanig verbrand (snelle methode). Er mogen geen vluchtige componenten aanwezig zijn wegens mogelijke verliezen.

De intake is afhankelijk van het monstertype en bedraagt max. 50 à 100 mg. Voor vloeistoffen bedraagt dit ongeveer 100 µl.



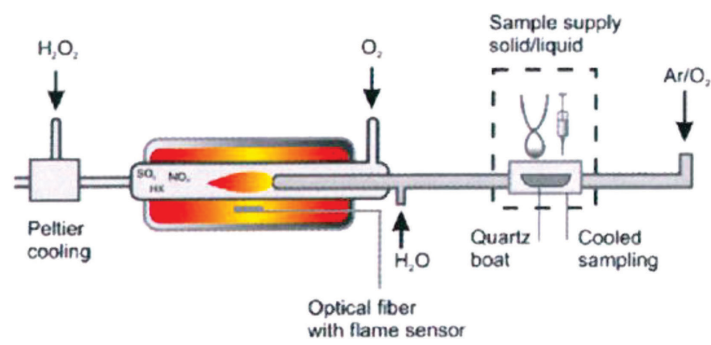
Figuur 5 Monsterwisselaar vaste monsters (Bron: Metrohm)

In de oven bevindt zich een kwarts of keramische pyrolysebuis. Alkalimetalen zoals Na, Ca, Mg hebben de neiging om te reageren met SiO_2 . Deze reactie kan devitrificatie van een kwarts pyrolysebuis veroorzaken wat kan leiden tot het breken van de buis. Dit kan deels ondervangen worden door te werken met een keramische buis of door een combustion improver (WO_4 , Fe_3O_4) toe te voegen die met Ca en Mg gaat binden. Analooft kunnen de verbrandingsschuitjes bestaan uit kwarts of keramisch materiaal⁴.

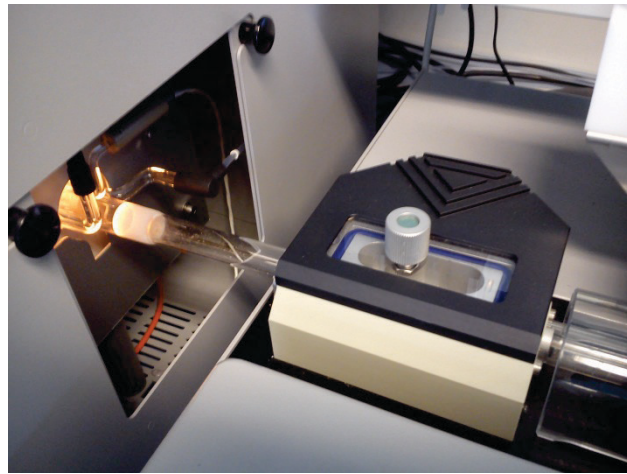
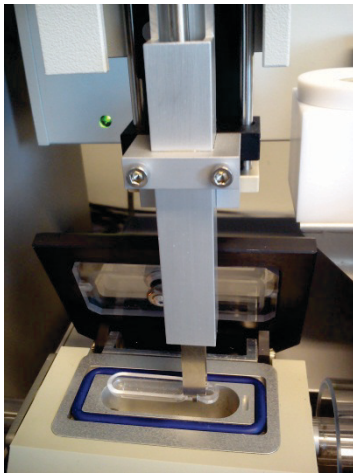
Belangrijk bij de verbranding in de oven is dat deze op een gecontroleerde en efficiënte manier wordt uitgevoerd. Afhankelijk van het systeem wordt dit op een andere manier ingevuld.

Mogelijkheid 1 (systeem Mitsubishi): Het toestel is uitgerust met 2 aangrenzende ovens waarbij de eerste oven op een lagere temperatuur is ingesteld. Aanbevolen wordt om max 200 °C verschil tussen beiden in te stellen (meestal oven 1 bij 800 à 900°C en oven 2 bij 1000°C). Om roetvorming te vermijden wordt de snelheid van staalintroductie aangepast om (visueel) de verbranding te controleren. Ar-gas wordt toegevoegd om geen overdadige verbranding te bekomen (beter gecontroleerde zelfverbranding) en dat de verbranding voldoende ver in de verbrandingsbuis plaatsvindt. Nadien wordt O_2 -gas toegevoegd om een volledige naverbranding te bekomen (geen roet meer aanwezig).

Mogelijkheid 2 (systeem Metrohm, Figuur 6 en Figuur 7): De monsterverbranding wordt gecontroleerd door een flame sensor, welke het licht meet van de pyrolyse oven en op deze wijze de snelheid van introductie van het monsterschuitje in de oven regelt op basis van de lichtintensiteit tijdens de verbranding. Hierdoor wordt een volledige verbranding bekomen en wordt roetvorming vermeden. Eenzelfde methode kan toegepast worden voor verschillende types van monsters. Ar-gas wordt eveneens toegevoegd om geen overdadige verbranding te bekomen. Nadien wordt O_2 -gas toegevoegd om een volledige naverbranding te bekomen (geen roet meer aanwezig).



Figuur 6 Combustion module met vlamsensor (Bron: Metrohm)



Figuur 7 (L) Plaatsen van kwarts schuitje in auto boat driver, (R) introductie in oven (Toestel: Metrohm)

HOOFDSTUK 3. BESCHRIJVING REFERENTIE- EN ANALYSEMONSTERS

Om een evaluatie te maken omtrent de inzetbaarheid van de Combustion-IC werden aan 2 leveranciers (Mitsubishi, Metrohm) enerzijds 9 referentiematerialen en anderzijds 10 reële monsters aangeboden voor analyse. Een beschrijving van de verschillende monsters is hieronder weergegeven.

3.1. REFERENTIEMONSTERS

Voor deze studie werden dezelfde referentiemonsters weerhouden die eveneens werden gebruikt voor het vastleggen van de huidige referentiemeetmethoden¹. Het betreft de volgende matrices: olie, klei, steenkool, vliegias, polymeer, fosfaatrots. In Tabel 1 zijn de gecertificeerde waarden van deze referentiematerialen terug te vinden.

Tabel 1 Gecertificeerde waarden van referentiematerialen

Referentie	Matrix	Ref. waarde F (mg/kg)		Ref. waarde Cl (mg/kg)		Ref. waarde Br (mg/kg)		Ref. waarde S (mg/kg)	
AOD 1.11	olie	-		9500	± 50	-		6500	± 40
AOD 1.12	olie	4300	± 40	-		9500	± 50	-	
BCR 461	klei	568	± 10	119	± 25	-		-	
BCR 460	steenkool	225		59		-		-	
BCR 182	steenkool	-		3700	± 70	36,5		-	
BCR 038	vliegias	538	± 13	323	± 22	-		-	
N1633b	vliegias	-		-		2,9		2075	± 11
BCR 681	polymeer	-		93	± 2.8	98	± 2.8	78	± 17
BCR 032	PO4-rots	40400	± 600	-		-		7360	± 320

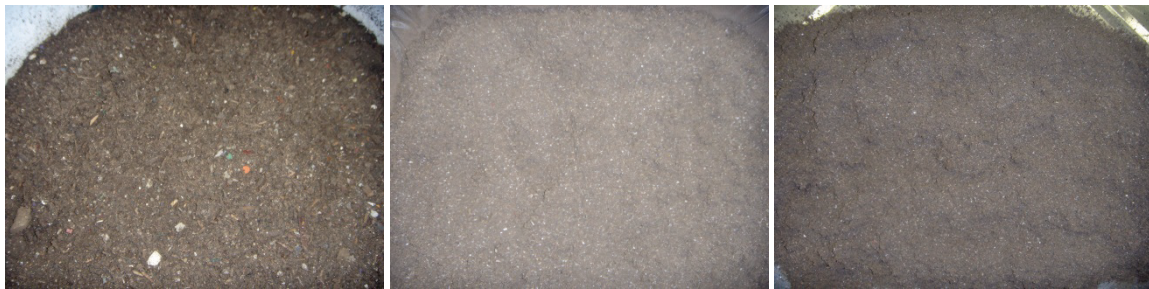
Italic: indicatieve waarde

3.2. REËLE MONSTERS

In overleg met OVAM werden een aantal reële monsters geselecteerd voor analyse met Combustion-IC. Een overzicht van de verschillende monstertypes is beschreven in Tabel 2. Alle afvalmonsters werden gedroogd bij 105°C en verijnd met de snijmolen tot < 1 mm en < 0.5 mm. In de CMA procedure (CMA/5/B.5) is voorgeschreven dat deze type monsters dienen verijnd te worden tot < 1 mm. Gezien de heterogeniteit van deze monsters en de beperkte intake bij Combustion-IC metingen werden de monsters verder verijnd tot < 0.5 mm. Een visuele weergave van de verschillende monsters is weergegeven in Figuur 8 t.e.m. Figuur 17.

Tabel 2 Beschrijving monstertypes

Code monster	Type monster
CIC1	Fijne shredder
CIC2	RDF fractie (SRF bedrijfsafval)
CIC3	RDF fractie (Huishoudelijk afval)
CIC4	Zuiveringsslib (< 1 mm)
CIC5	Post shredder residu (elektr. Apparaten)-RDF
CIC6	Post shredder residu (elektr. Apparaten)
CIC7	Post shredder residu (elektr. Apparaten)-fluff shredder
CIC8	Rubber granulaten
CIC9	Plastics van AEEA toestellen (Br-bevattend monster)
CIC10	Gummi fractie



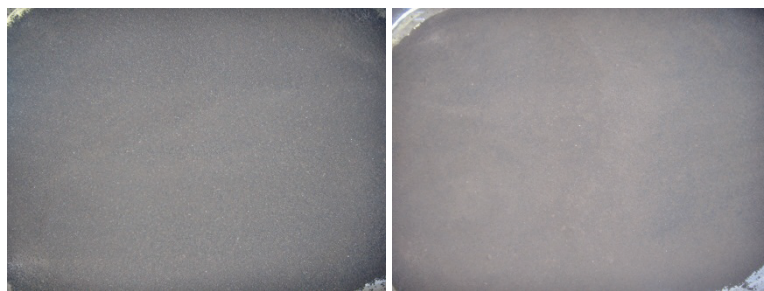
Figuur 8 Monster CIC1 (fijne shredder) – links: origineel, midden: < 1 mm, rechts: < 0.5 mm



Figuur 9 Monster CIC2 (RDF) – links: < 1 mm, rechts: < 0.5 mm



Figuur 10 Monster CIC3 (RDF) – links: < 1 mm, rechts: < 0.5 mm



Figuur 11 Monster CIC4 (zuiveringsslib) – links: < 1 mm, rechts: < 0.5 mm



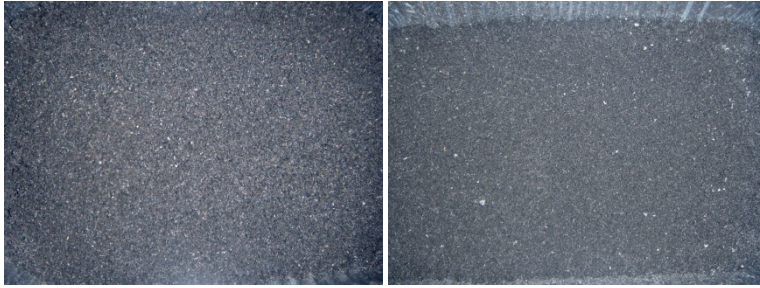
Figuur 12 Monster CIC5 (post shredder residue/RDF) – links: origineel, midden: < 1 mm, rechts: < 0.5 mm



Figuur 13 Monster CIC6 (post shredder residue) – links: origineel, midden: < 1 mm, rechts: < 0.5 mm



Figuur 14 Monster CIC7 (post shredder residue/fluff) – links: origineel, midden: < 1 mm, rechts: < 0.5 mm



Figuur 15 Monster CIC8 (rubber granulaten) – links: < 1 mm, rechts: < 0.5 mm



Figuur 16 Monster CIC9 (plastics) – links: origineel, midden: < 1 mm, rechts: < 0.5 mm



Figuur 17 Monster CIC10 (gummi fractie) – links: origineel, midden: < 1 mm, rechts: < 0.5 mm

HOOFDSTUK 4. RESULTATEN BEKOMEN MET DE CMA REFERENTIEMETHODEN

4.1. BESCHRIJVING ANALYSEMETHODEN

Zwavel en halogenen (fluor, chloor, broom en jood) kunnen in verschillende vormen voorkomen in afvalstoffen. Verschillende destructiemethoden zijn mogelijk en de keuze is afhankelijk van het matrixtype en de te bepalen parameter. In Tabel 3 staan de referentiemeetmethoden beschreven per matrixtype en per parameter¹. Voor de analytische bepaling werd na bomverbranding Br, Cl en S bepaald met ionenchromatografie (CMA/2/I/C.3), na microgolfdestructie werd S bepaald met ICP-AES (CMA/2/I/B.1). Fluor werd, onafhankelijk van de destructiemethode, steeds bepaald met een doorstroomanalyysesysteem (CMA/2/I/C.1.2).

Tabel 3 Overzicht referentie destructiemethoden voor de bepaling van S, Cl en F

	Fluor	Chloor	Zwavel
Olie	Bom ⁽¹⁾	Bom ⁽¹⁾	Bom ⁽¹⁾
Steenkool	Bom ⁽¹⁾	Bom ⁽¹⁾	Bom ⁽¹⁾
Polymeer	Bom ⁽¹⁾	Bom ⁽¹⁾	Bom ⁽¹⁾
Hout	Bom ⁽¹⁾	Bom ⁽¹⁾	Bom ⁽¹⁾
Biologisch waterzuiveringslib ⁽⁴⁾	Bom ⁽¹⁾	Bom ⁽¹⁾	Bom ⁽¹⁾
Klei	Hydropyrolyse ⁽³⁾	Bom ⁽¹⁾	Microgolf ⁽²⁾
Sediment	Hydropyrolyse ⁽³⁾	Bom ⁽¹⁾	Microgolf ⁽²⁾
Vliegass	Hydropyrolyse ⁽³⁾	Bom ⁽¹⁾	Microgolf ⁽²⁾
Varia ⁽⁵⁾	Hydropyrolyse ⁽³⁾	Bom ⁽¹⁾	Microgolf ⁽²⁾

(1) Bomverbranding conform CMA/2/II/B.2

(2) Microgolf zuurdestructie met HF:HNO₃:HCl conform CMA/2/II/A.3

(3) Hydropyrolyse conform CMA/2/II/B.1

(4) Verbranding in afvalverbrandingsinstallaties

(5) oa gebruik in keramische industrie

4.2. RESULTATEN REFERENTIEMONSTERS

De keuze van de destructiemethode voor de analyse van de referentiemonsters werd uitgevoerd op basis van de indeling in Tabel 3. In Tabel 4 zijn de resultaten weergegeven die met de huidige CMA referentiemethoden werden bekomen.

Tabel 4 Analyseresultaten van de referentiematerialen met CMA methoden

Referentie	Matrix	F (mg/kg)			Cl (mg/kg)			S (mg/kg)		
		Ref.w.	CMA	Rend (%)	Ref.w.	CMA	Rend (%)	Ref.w.	CMA	Rend (%)
AOD 1.11	olie	-	-	-	9500	8800	93%	6500	5990	92%
AOD 1.12	olie	4300	3950	92%	-	-	-	-	-	-

Referentie	Matrix	F (mg/kg)			Cl (mg/kg)			S (mg/kg)		
		Ref.w.	CMA	Rend (%)	Ref.w.	CMA	Rend (%)	Ref.w.	CMA	Rend (%)
BCR 461	klei	568	557	98%	119	121	101%	-	-	-
BCR 460	steenkol	225	215	96%	59	< 200	-	-	-	-
BCR 182	steenkol	-	-	-	3700	3510	95%	-	-	-
BCR 038	vlieg	538	548	102%	323	332	103%	-	-	-
N1633b	vlieg	-	-	-	-	-	-	2075	1790	86%
BCR 681	polymeer	-	-	-	93	147	159%	78	108	139%
BCR 032	PO4-rock	40400	39000	97%	-	-	-	7360	4540	62%

4.3. RESULTATEN REËLE MONSTERS

De 10 reële monsters, verijnd tot < 1 mm en tot < 0.5 mm, werden volgens verschillende methoden gedestruerd en geanalyseerd.

- Voor de bepaling van **S** werd op alle fracties (< 1 mm en < 0.5 mm) in duplo de bomverbranding uitgevoerd en werd S bepaald met ionenchromatografie. Bijkomend werd op de fractie < 0.5 mm in duplo een zuurdestructie met microgolf uitgevoerd, gevolgd door een bepaling van S met ICP-AES.
- Voor de bepaling van **Br** en **Cl** werd op alle fracties (< 1 mm en < 0.5 mm) in duplo de bomverbranding uitgevoerd en werden Br en Cl bepaald met ionenchromatografie.
- Voor de bepaling van **F** werd op alle fracties (< 1 mm en < 0.5 mm) in duplo de bomverbranding uitgevoerd en werd F bepaald met een doorstroomanalysesteeem. Bijkomend werd op de fractie < 1 mm een hydropyrolyse (enkelvoud) uitgevoerd, gevolgd door een bepaling van F met een doorstroomanalysesteeem.

De visuele waarnemingen na bomverbranding en bij de hydropyrolyse zijn samengevat in Tabel 5. De hydropyrolyse was een zeer tijdrovende destructie omwille van vervuiling van het hydropyrolysesysteem. Frequent reinigen van het systeem en het analyseren van blanco's tussen de verschillende metingen was noodzakelijk.

Informatief werd de asrestbepaling van deze monsters uitgevoerd. De resultaten zijn opgenomen in Tabel 5.

Tabel 5 Bevindingen bij bomverbranding en hydropyrolyse van de reële monster

CIC	Beschrijving	Asrest (%)	Waarnemingen bomverbranding	Waarnemingen hydropyrolyse
CIC1	Fijne shredder	74%	Veel asrest, maar verglaasd ⁱⁱⁱ	Schuimt fel bij het koken
CIC2	RDF fractie	18%	± 1/3 van tablet is niet verbrand	Pluizig materiaal, geel plakkerig, vuil komt mee in absorptievloeistof
CIC3	RDF fractie	24%	Verbranding OK	Pluizig materiaal, geel plakkerig, vuil komt mee in absorptievloeistof, filtratie over papierfilter nodig

ⁱⁱⁱ Ervaring leert ons dat 'verglase' monsters resulteren in een maximale vrijzetting van de elementen.

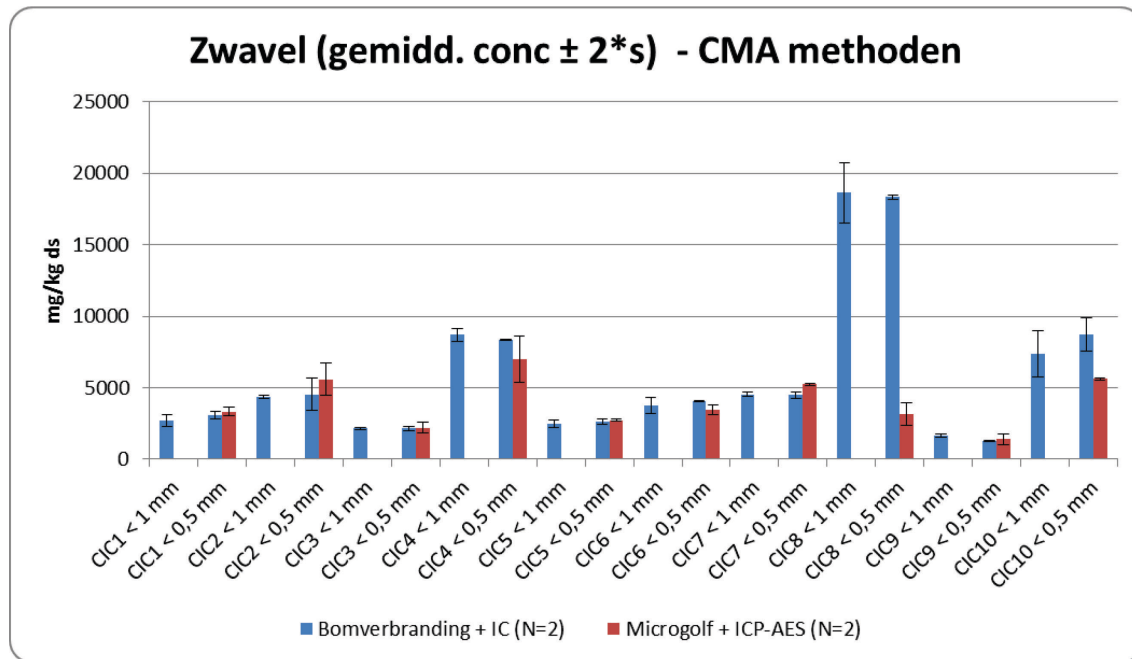
CIC	Beschrijving	Asrest (%)	Waarnemingen bomverbranding	Waarnemingen hydropyrolyse
CIC4	Zuiveringsslib	37%	Alles 'verglaasd'	Pluizig materiaal, geel plakkerig, vuil komt mee in absorptievloeistof, filtratie over papierfilter nodig
CIC5	Shredder-RDF	28%	Verbranding OK	Pluizig materiaal, geel plakkerig, vuil komt mee in absorptievloeistof, filtratie over papierfilter nodig
CIC6	Shredder (AEEA)	16%	Slechte verbranding	Veel roetdeeltjes, hele opstelling zwart, filtratie over papierfilter nodig
CIC7	Shredder-fluff	48%	Verbranding OK	Pluizig materiaal, geel plakkerig, vuil komt mee in absorptievloeistof, filtratie over papierfilter nodig
CIC8	Rubber	9%	Verbranding OK	Geel plakkerig, vuil komt mee in absorptievloeistof, filtratie over papierfilter nodig
CIC9	Plastics (AEEA)	13%	Verbranding OK, melkachtige absorptievloeistof	Pluizig materiaal, enorme rookontwikkeling, geel plakkerig, vuil komt mee in absorptievloeistof, filtratie over papierfilter nodig
CIC10	Gummifractie	12%	Veel asrest, onvolledige verbranding	Geel plakkerig, vuil komt mee in absorptievloeistof, filtratie over papierfilter nodig

De resultaten van de reële monsters bekomen met de CMA methoden voor de bepaling van halogenen en zwavel zijn weergegeven in Tabel 6. In Figuur 18 is voor zwavel per monster en ifv de monstervoorbehandeling (< 0.5 mm en < 1 mm) en per methode de gemiddelde waarde ($\pm 2^*s$, 95% betrouwbaarheidsinterval) weergegeven. In Figuur 19 t.e.m. Figuur 21 is dit weergegeven voor respectievelijk Cl, Br en F.

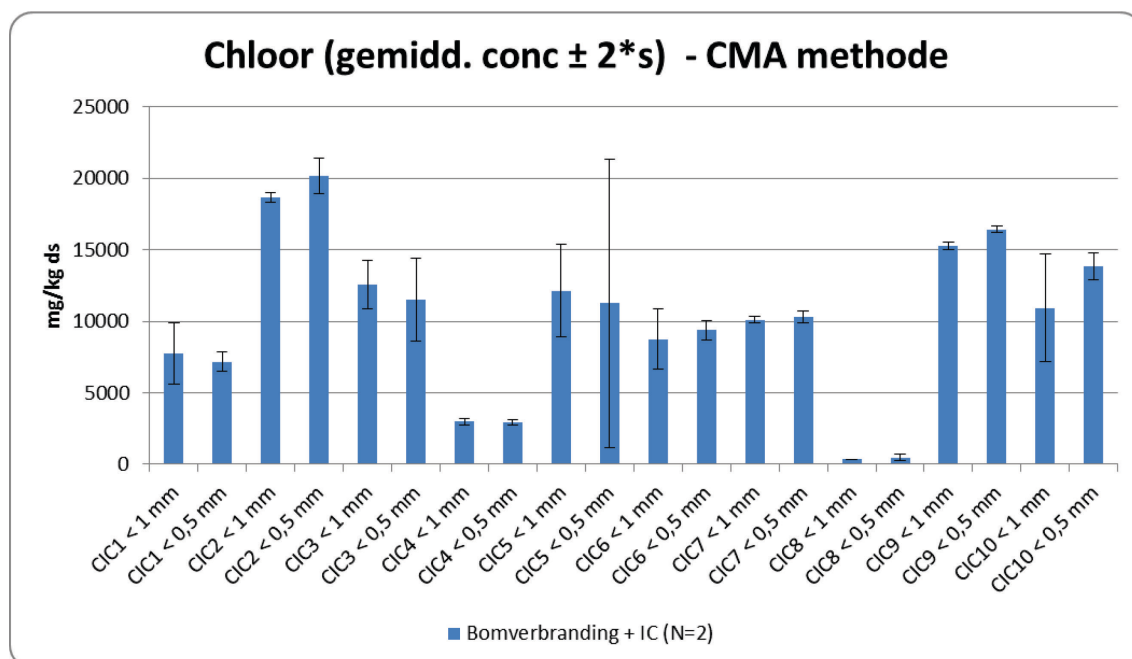
Tabel 6 Resultaten van de reële monsters met de CMA methoden

Staal	Type materiaal	S mg S/kg ds						Cl mg Cl/kg ds			Br mg Br/kg ds			F mg F/kg ds			
		Bom (IC)			Microgolf (ICP-AES)			Bom (IC)			Bom (IC)			Bom (FA)			Hydropyrolyse (FA)
		Resultaat (mg/kg ds)	Gemidd. (mg/kg ds)	% CVR	Resultaat (mg/kg ds)	Gemidd. (mg/kg ds)	% CVR	Resultaat (mg/kg ds)	Gemidd. (mg/kg ds)	% CVR	Resultaat (mg/kg ds)	Gemidd. (mg/kg ds)	% CVR	Resultaat (mg/kg ds)	Gemidd. (mg/kg ds)	% CVR	Resultaat (mg/kg ds)
CIC1 < 1 mm (1)	Fijne shredder	2582	2724	7,3				6997	7748	14	337	354	6,5	370	459	28	703
CIC1 < 1 mm (2)		2865						8499			370			548			
CIC1 < 0,5 mm (1)		2983	3083	4,6	3210	3320	4,7	6923	7170	4,9	348	378	12	415	509	26	
CIC1 < 0,5 mm (2)		3182			3430			7417			409			602			
CIC2 < 1 mm (1)	RDF fractie	4312	4360	1,5				18773	18658	0,9	178	203	18	121	233	68	265
CIC2 < 1 mm (2)		4407						18542			229			345			
CIC2 < 0,5 mm (1)		4121	4523	13	5990	5600	10	19724	20167	3,1	301	270	16	361	422	20	
CIC2 < 0,5 mm (2)		4925			5210			20609			238			483			
CIC3 < 1 mm (1)	RDF fractie	2130	2152	1,5				11977	12572	6,7	31	38	27	130	122	8,2	146
CIC3 < 1 mm (2)		2174						13168			45			115			
CIC3 < 0,5 mm (1)		2217	2167	3,3	2340	2200	9,0	10492	11504	12	28	32	20	159	148	11	
CIC3 < 0,5 mm (2)		2117			2060			12517			37			137			
CIC4 < 1 mm (1)	Zuiveringslib	8539	8703	2,7				3050	2969	3,9	37	37	1,0	200	209	6,2	201
CIC4 < 1 mm (2)		8866						2887			36			218			
CIC4 < 0,5 mm (1)		8339	8345	0,1	7550	6990	11	2974	2908	3,2	34	34	0,8	186	189	2,1	
CIC4 < 0,5 mm (2)		8351			6430			2843			34			192			
CIC5 < 1 mm (1)	Shredder-RDF	2388	2479	5,2				13287	12145	13	399	389	3,5	220	222	1,5	217
CIC5 < 1 mm (2)		2571						11002			380			224			
CIC5 < 0,5 mm (1)		2702	2637	3,5	2710	2735	1,3	14838	11272	45	400	393	2,6	273	267	3,5	
CIC5 < 0,5 mm (2)		2572			2760			7705			386			260			

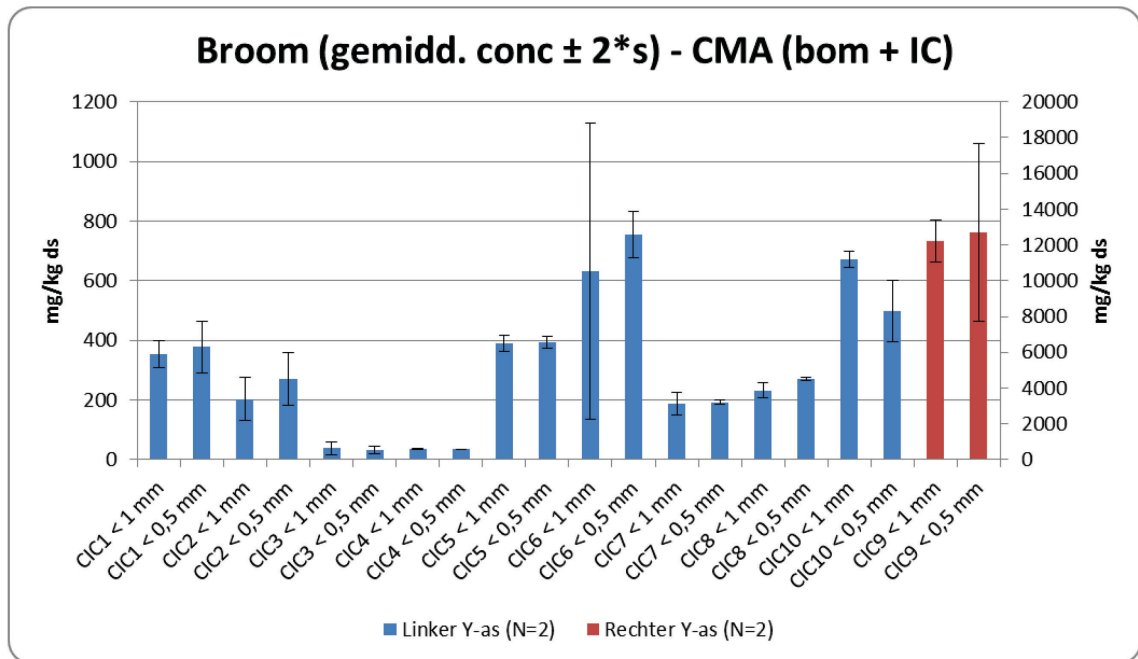
		S mg S/kg ds						Cl mg Cl/kg ds			Br mg Br/kg ds			F mg F/kg ds			
Staal	Type materiaal	Bom (IC)			Microgolf (ICP-AES)			Bom (IC)			Bom (IC)			Bom (FA)			Hydropyrolyse (FA)
		Resultaat (mg/kg ds)	Gemidd. (mg/kg ds)	% CVR	Resultaat (mg/kg ds)	Gemidd. (mg/kg ds)	% CVR	Resultaat (mg/kg ds)	Gemidd. (mg/kg ds)	% CVR	Resultaat (mg/kg ds)	Gemidd. (mg/kg ds)	% CVR	Resultaat (mg/kg ds)	Gemidd. (mg/kg ds)	% CVR	Resultaat (mg/kg ds)
CIC6 < 1 mm (1)	Shredder (AEEA)	3964	3769	7,3				8001	8749	12	457	632	39	118	118	0,8	110
CIC6 < 1 mm (2)		3573						9496			807			117			
CIC6 < 0,5 mm (1)		4060	4058	0,1	3340	3450	4,5	9616	9367	3,8	782	755	5,2	99	104	6,7	
CIC6 < 0,5 mm (2)		4055			3560			9117			727			109			
CIC7 < 1 mm (1)	Shredder-fluff	4587	4538	1,5				10161	10082	1,1	175	188	10	255	253	1,1	256
CIC7 < 1 mm (2)		4489						10002			201			251			
CIC7 < 0,5 mm (1)		4568	4490	2,5	5270	5235	0,9	10161	10314	2,1	196	193	2,2	291	286	2,5	
CIC7 < 0,5 mm (2)		4412			5200			10467			190			281			
CIC8 < 1 mm (1)	Rubber	17879	18632	5,7				337	341	1,7	241	232	5,6	22	23	4,5	<80
CIC8 < 1 mm (2)		19384						345			223			24			
CIC8 < 0,5 mm (1)		18380	18321	0,5	3450	3165	13	564	485	23	269	271	0,9	31	28	17	
CIC8 < 0,5 mm (2)		18262			2880			405			273			25			
CIC9 < 1 mm (1)	Plastics (AEEA)	1685	1638	4,1				15365	15263	0,9	11827	12241	4,8	834	869	5,8	760
CIC9 < 1 mm (2)		1590						15160			12655			905			
CIC9 < 0,5 mm (1)		1253	1279	2,8	1250	1390	14	16507	16421	0,7	10956	12714	20	722	772	9,1	
CIC9 < 0,5 mm (2)		1304			1530			16335			14473			822			
CIC10 < 1 mm (1)	Gummifractie	7936	7370	11				9609	10933	17	681	672	1,9	107	114	8,7	84
CIC10 < 1 mm (2)		6803						12256			663			121			
CIC10 < 0,5 mm (1)		9128	8714	6,7	5580	5635	1,4	14152	13820	3,4	535	499	10	106	94	17	
CIC10 < 0,5 mm (2)		8300			5690			13488			462			83			



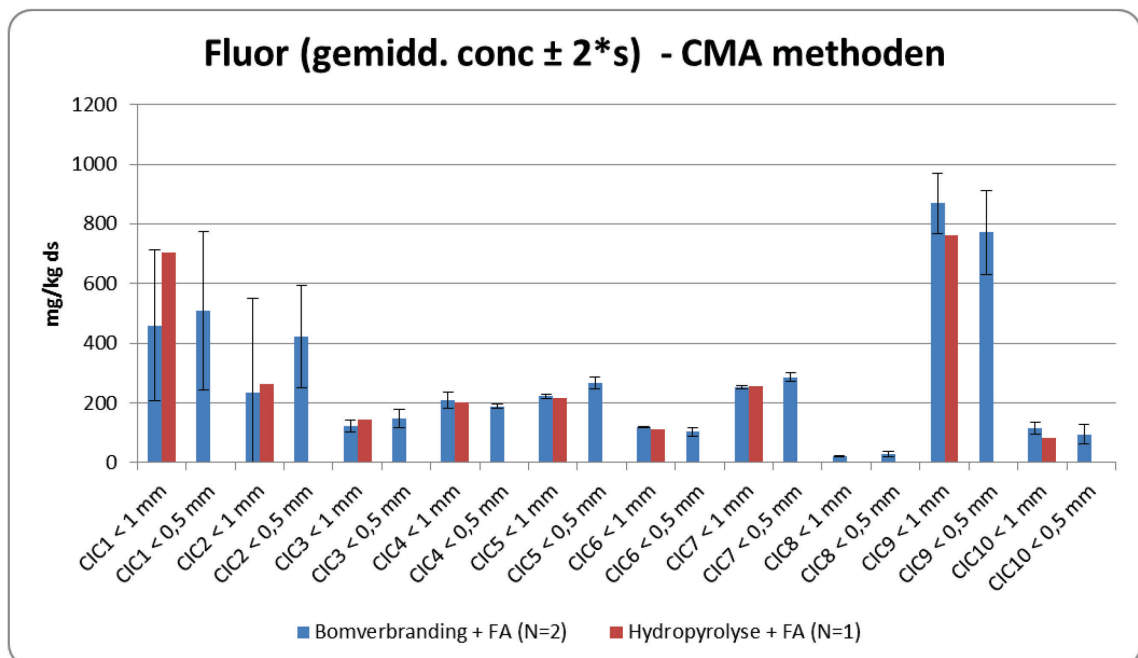
Figuur 18 Zwavel resultaten bekomen met de CMA methoden



Figuur 19 Chloor resultaten bekomen met de CMA methode



Figuur 20 Broom resultaten bekomen met de CMA methode



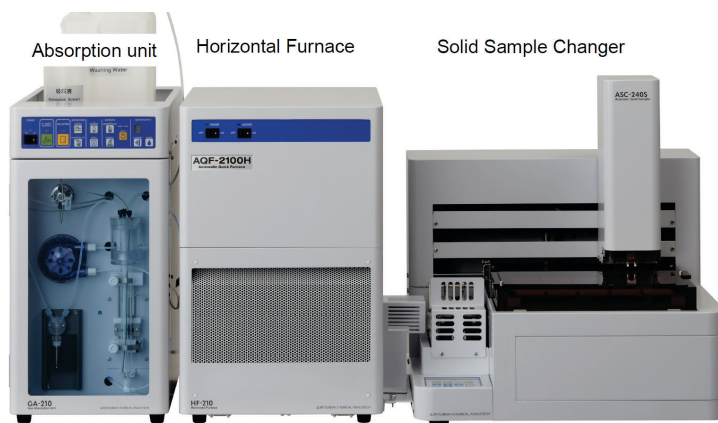
Figuur 21 Fluoride resultaten bekomen met de CMA methoden

HOOFDSTUK 5. RESULTATEN BEKOMEN MET COMBUSTION ION CHROMATOGRAPHY

Voor de evaluatie van de Combustion-IC werden bij 2 leveranciers (Mitsubishi, Japan en Metrohm, België) vergelijkende testen uitgevoerd. Op de 2 verschillende Combustion-IC toestellen werden 9 referentiematerialen geanalyseerd, alsook de 10 reële monsters (fractie < 0.5 mm). Bij Mitsubishi werden de analyses door Mitsubishi zelf uitgevoerd. De resultaten zijn weergegeven bij de code CIC-T1 (toestel 1). De analyses op de Metrohm Combustion-IC werden door VITO uitgevoerd in het applicatielaboratorium van Metrohm in Antwerpen. De resultaten zijn weergegeven bij de code CIC-T2 (toestel 2).

5.1. BESCHRIJVING COMBUSTION-IC MITSUBISHI

De Combustion-IC module is weergegeven in Figuur 22. Er werd gebruik gemaakt van keramische monsterschuitjes en een keramische pyrolysebuis. Het toestel is uitgerust met 2 aangrenzende ovens (oven 1 bij 800 à 900°C en oven 2 bij 1000°C). Ar-gas wordt toegevoegd om geen overdadige verbranding te bekomen (beter gecontroleerde zelfverbranding). Nadien wordt O₂-gas toegevoegd om een volledige naverbranding te bekomen (geen roet meer aanwezig). Een schematische weergave van het verbrandingsproces is weergegeven in Figuur 23 en Figuur 24.

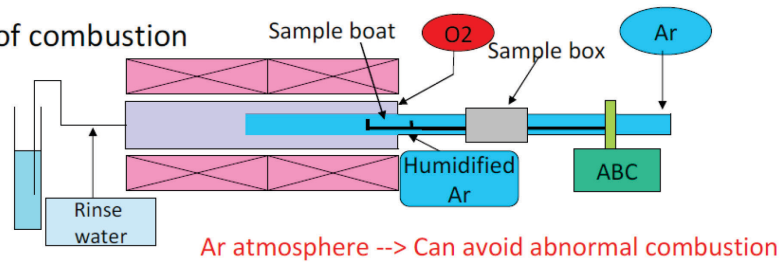


Figuur 22 Combustion-IC module van Mitsubishi

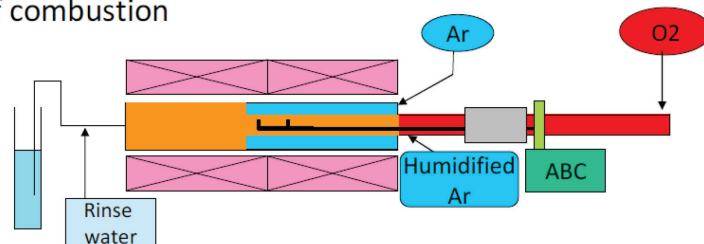
Double Tube Combustion

envirosciences
ADVANCE YOUR FUTURE

1. Start of combustion



2. End of combustion

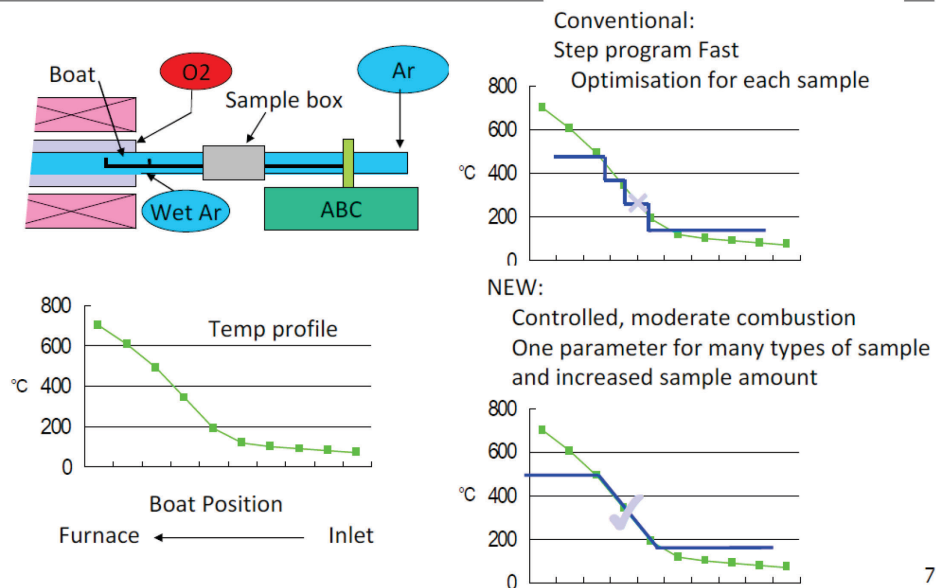


6

Figuur 23 Schematische weergave van het verbrandingsproces-1

Optimized Clean Combustion of Samples

envirosciences
ADVANCE YOUR FUTURE

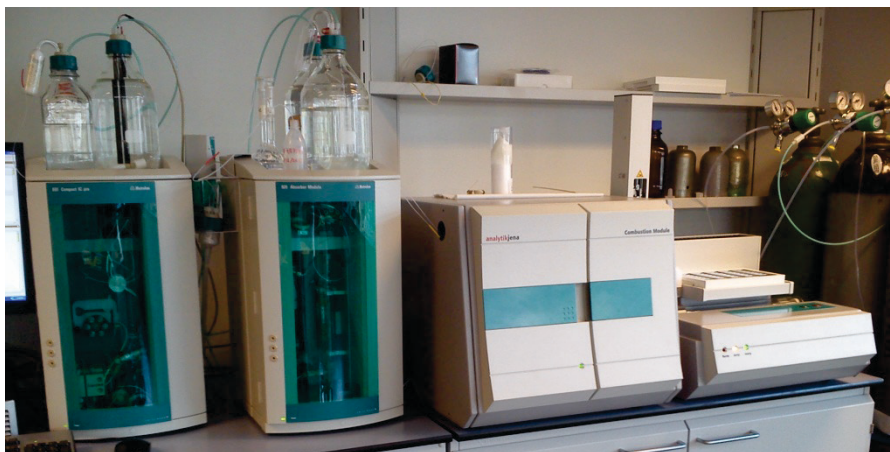


7

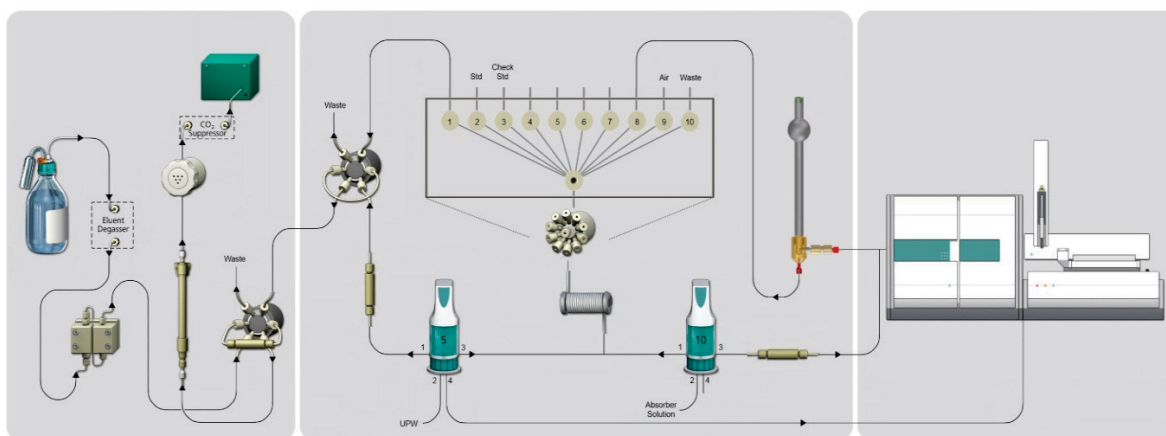
Figuur 24 Schematische weergave van het verbrandingsproces-2

5.2. BESCHRIJVING COMBUSTION-IC METROHM

De Combustion-IC module is weergegeven in Figuur 22. De combustion module is van Analytica Jena en is voorzien van een flame sensor. Deze regelt de snelheid van introductie van het monsterschuitje in de oven op basis van de lichtintensiteit tijdens de verbranding. Dit voorkomt roetvorming en genereert meer accurate en nauwkeurige analytische gegevens. Voor de metingen werden kwarts verbrandingsschuitjes en een kwarts pyrolysebuis gebruikt. De verbranding gebeurt bij 1100°C. Ar-gas (100 ml/min) wordt initiëel toegevoegd om geen overdadige verbranding te bekomen. De toevoeging van water aan de ingang van de verbrandingsoven reduceert het risico op glascorrosie door HF en chemisorptie effecten. De stoomomgeving zorgt bovendien voor een beter rendement voor de bepaling van de verschillende parameters. Nadien wordt O₂-gas toegevoegd om een volledige naverbranding te bekomen (geen roet meer aanwezig). In de verbrandingsoven wordt het monster gedurende 600 s verbrand, gevolgd door een koelingstijd van 420 s. De ionenchromatograaf en absorptiemodule met Dosino technologie zijn van Metrohm. De verschillende modules worden aangestuurd m.b.v. 1 softwareprogramma.



Figuur 25 Combustion-IC module van Metrohm



Figuur 26 Schematische weergave van Combustion-IC Module van Metrohm

De transfer van de monsters en standaarden in de volume lus van de absorptie module wordt uitgevoerd met een 5 ml Dosino, gebruikmakend van een Metrohm intelligent Partial Loop Injection Technique (MiPT). De injectievolumes zijn instelbaar en kunnen gaan van 4 tot 200 µl. De

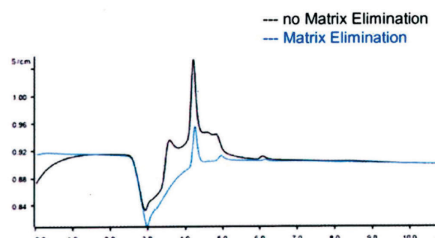
overmaat H_2O_2 , nodig voor de oxidatie van alle S-verbindingen naar SO_4^{2-} , wordt verwijderd door gebruik te maken van een preconcentratiekolom (inline matrix eliminatie, zie Figuur 27). Hierdoor wordt de storing op de basislijn na de injectiepiek ten gevolge van de aanwezige H_2O_2 gereduceerd. Vervolgens wordt het monster geïnjecteerd in de ionenchromatograaf. Er zijn geen interne standaarden vereist omdat de software alle volumes die worden gedoseerd in de verbrandings- en absorptiemodule, in rekening brengt. Een schematische weergave van het proces is weergegeven in Figuur 26.

Inline Matrix Elimination

- Removal of the H_2O_2 of the absorption solution
- Eliminates baseline disturbances after injection peak due to H_2O_2 matrix
- **Allows fluoride analysis**

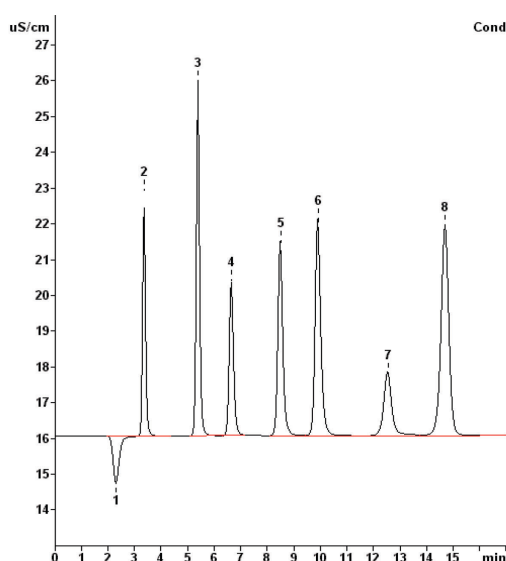
Metrosep A Supp 5 – 150/4.0

3.2 / 1.0 mmol/L Na_2CO_3 / NaHCO_3 ,
0.7 mL/min, 100 μL , 90 ppm H_2O_2



Figuur 27 Inline matrix eliminatie van H_2O_2 (Bron: Metrohm)

De ionenchromatograaf is uitgerust met een Metrosep A supp 5 kolom (150 x 4 mm) bij 30°C. Als eluens werd 3.2 mmol/l Na_2CO_3 , 1.0 mol/l NaHCO_3 gebruikt met een debiet van 0.7 ml. De ionenchromatograaf werd gekalibreerd voor de verschillende parameters (F, Cl, Br, I, SO_4), waarbij voor elke parameter een kalibratielijn in het lage meetgebied (gaande van 0.01 tot 0.5 mg/l) en het hoge meetgebied (gaande van 0.5 tot 16 mg/l) werd opgesteld. De software laat toe om automatisch het geschikte meetgebied te selecteren. De kalibratielijnen werden bij elke meetreeks gecontroleerd door analyse van een onafhankelijk kwaliteitscontrole van 0.075 mg/l en 1.5 mg/l. Op regelmatige basis werden blanco metingen (ultra puur water) uitgevoerd.



Peak	Retention time	Component	Concentration
1	2.3 min	Water peak	
2	3.4 min	Fluoride	2 mg/L
3	5.4 min	Chloride	5 mg/L
4	6.6 min	Nitrite	5 mg/L
5	8.5 min	Bromide	10 mg/L
6	9.9 min	Nitrate	10 mg/L
7	12.5 min	Phosphate	10 mg/L
8	14.7 min	Sulfate	10 mg/L

Figuur 28 Voorbeeld ionenchromatogram

5.3. ANALYSE VAN REFERENTIEMATERIALEN MET COMBUSTION-IC MITSUBISHI

In Tabel 7 is een beschrijving gegeven van de meetcondities die werden toegepast en geëvalueerd voor de verschillende referentiematerialen. In de laatste kolom is aangeduid wat de voorkeursmethode is per monster.

Tabel 7 Meetcondities referentiemonsters met toestel 1

Referentie	Matrix	Massa mg	Aantal metingen	WO ₃ mg	Temp. °C	F Meet.w mg/kg	Cl Meet.w mg/kg	S Meet.w mg/kg	Voorkeur- methode
AOD 1.11	olie	10	1	0	900/1000	-	8038	6147	*
AOD 1.12	olie	10	1	0	900/1000	2046	-	-	*
BCR 461	klei	20	3	0	900/1000	364 ± 4.3%	66 ± 3.0%	-	*
		20	3	100	900/1000	496 ± 1.6%	75 ± 10%	-	
		20	3	100	1100/1100	525 ± 1.5%	79 ± 1.2%	-	
BCR460	steenkol	30	3	0	900/1000	190 ± 6.5%	37 ± 4.8%	-	*
		30	3	100	900/1000	209 ± 3.9%	40 ± 3.9%	-	
		30	3	100	1100/1100	216 ± 3.3%	39 ± 2.4%	-	
BCR 182	steenkol	20	1	0	900/1000	-	3640	-	*
BCR 038	vlieg	20	1	100	1100/1100	481	299	-	*
N1633b	vlieg	20	1	100	1100/1100	-	-	1875	*
BCR 681	polymeer	40	3	0	900/1000	-	86 ± 0.9%	16 ± 18%	*
		40	3	100	900/1000	-	87 ± 1.0%	59 ± 9.4%	
		40	3	100	1100/1100	-	87 ± 1.1%	67 ± 5.8%	
BCR 032	PO4-rock	5	1	100	1100/1100	39000	-	6556	*

In Tabel 8 zijn de Combustion-IC resultaten weergegeven van de referentiematerialen gemeten met toestel 1 (volgens de voorkeursmethode). Vergelijkbare terugvindingen voor de diverse monsters en parameters worden gevonden t.o.v. deze bekomen met de CMA referentiemeetmethode (zie §4.2 op pagina 11). Bijkomende optimalisatie van het meetprogramma werd door de fabrikant uitgevoerd om voor de verschillende matrices een goed rendement te bekomen. In het bijzonder voor matrices klei, steenkool en polymeer werden goede terugvindingen bekomen door wijzigingen aan het ovenprogramma (verhoging temperatuur van 900 tot 1100° C) en het toevoegen van katalysator (WO₃).

Tabel 8 Samenvattende analyseresultaten Combustion-IC van referentiematerialen met toestel 1

Referentie	Matrix	F (mg/kg)			Cl (mg/kg)			S (mg/kg)		
		Ref.w.	CIC-T1	Rend (%)	Ref.w.	CIC-T1	Rend (%)	Ref.w.	CIC-T1	Rend (%)
AOD 1.11	olie	-	-	-	9500	8038	85%	6500	6417	95%
AOD 1.12	olie	4300	2046	48%	-	-	-	-	-	-
BCR 461	klei	568	525	92%	119	79	66%	-	-	-
BCR 460	steenkol	225	216	96%	59	39	67%	-	-	-
BCR 182	steenkol	-	-	-	3700	3640	98%	-	-	-
BCR 038	vlieg	538	481	89%	323	299	93%	-	-	-
N1633b	vlieg	-	-	-	-	-	-	2075	1875	90%

Referentie	Matrix	F (mg/kg)			Cl (mg/kg)			S (mg/kg)		
		Ref.w.	CIC-T1	Rend (%)	Ref.w.	CIC-T1	Rend (%)	Ref.w.	CIC-T1	Rend (%)
BCR 681	polymeer	-	-	-	93	87	94%	78	67	86%
BCR 032	PO4-rock	40400	39000	97%	-	-	-	7360	6556	89%

**italic: indicatieve waarden*

5.4. ANALYSE VAN REFERENTIEMATERIALEN MET COMBUSTION-IC METROHM

De referentiematerialen werden door VITO in het applicatielaboratorium van Metrohm geanalyseerd onder verschillende meetcondities. Volgende variabelen werden geëvalueerd:

- Analyse met en zonder H_2O_2 in de absorptievloeistof: H_2O_2 is noodzakelijk om alle aanwezige S om te zetten naar SO_4^{2-} voor de ionchromatografische bepaling. Bij de metingen uitgevoerd zonder H_2O_2 , zijn de S-resultaten niet verwerkt omdat slechts een fractie van het totaal aanwezige S gehalte wordt bepaald.
- Analyse met en zonder preconcentratiekolom (PCC): de preconcentratiekolom wordt gebruikt om de overmaat H_2O_2 te verwijderen uit de oplossing. Bij de IC bepaling kan de H_2O_2 storen op de basislijn na de injectiepiek.
- Analyse met en zonder katalysator (WO_3): het toevoegen van katalysator kan de verbrandingsefficiëntie verbeteren.
- De intake van de vaste monsters varieert tussen 20 en 50 mg. Bij voorkeur wordt deze beperkt tot 20 à 30 mg (de grootte van de schuitjes is een beperkende factor).
- Het injectievolume (van IC) varieert tussen 80 en 200 μl , en wordt deels bepaald door het concentratieniveau van de verschillende parameters.

In Tabel 9 t.e.m. Tabel 11 zijn de individuele Combustion-IC resultaten weergegeven van de referentiematerialen gemeten met toestel 2 voor de parameters F, Cl, Br en S. De meeste referentiematerialen zijn onder dezelfde meetcondities in duplo geanalyseerd en als dusdanig gegroepeerd in de tabellen. Ter informatie wordt steeds ook het rendement bekomen met de CMA referentiemethode weergegeven.

Tabel 9 Analyseresultaten van F en Cl met Combustion-IC van 2 referentiematerialen met toestel 2

						F				Cl			
	PCC?	Absorber (+ H ₂ O ₂)	Opm.	massa mg	Inj. vol. µl	Ref.w mg/kg	CIC Meet.w mg/kg	CIC Rend. %	CMA Rend. %	Ref.w mg/kg	CIC Meet.w mg/kg	CIC Rend. %	CMA Rend. %
BCR 461 klei	PCC	H ₂ O ₂		28,1	200	568	538	95	98	119	113	95	102
	PCC	H ₂ O ₂		29,5	200		521	92			78	65	
	PCC	H ₂ O ₂		47,8	200		541	95			88	74	
	PCC	H ₂ O ₂		52,9	200		527	93			69	58	
	PCC	H ₂ O ₂	katalysator	25,3	200		547	96			100	84	
	PCC	H ₂ O ₂	katalysator	31,4	200		537	94			84	71	
	-	-		18,9	200		531	94			86	72	
	-	-		22,7	200		624	110			88	74	
BCR 460 steenkool	-	H ₂ O ₂		20,0	200	225	560	99	100	59	73	62	
	-	H ₂ O ₂		25,2	200		586	103			76	64	
	PCC	H ₂ O ₂		34,5	200		246	109			51	87	
	PCC	H ₂ O ₂		40,4	200		251	112			50	85	
	PCC	H ₂ O ₂	katalysator	27,1	200		231	103			61	103	
	-	-		23,2	200		287	127			50	85	
	-	-		21,0	200		276	122			44	74	
	-	H ₂ O ₂		20,3	100		257	114			35	59	
	-	H ₂ O ₂		20,1	100		273	121			39	65	

Tabel 10 Analyseresultaten van F, Cl en Br met Combustion-IC van 2 referentiematerialen met toestel 2

						F				Cl				Br		
	PCC?	Absorber (+ H ₂ O ₂)	Opm.	massa mg	Inj. vol. μl	Ref.w mg/kg	CIC Meet.w mg/kg	CIC Rend. %	CMA Rend. %	Ref.w mg/kg	CIC Meet.w mg/kg	CIC Rend. %	CMA Rend. %	Ref.w mg/kg	CIC Meet.w mg/kg	CIC Rend. %
BCR 182 steenkol	PCC	H ₂ O ₂		53,7	200					3700	3389	92	95	36,5	39	106
	PCC	H ₂ O ₂		44,0	200						3619	98			41	112
	PCC	H ₂ O ₂		43,1	100						3612	98			40	109
	PCC	H ₂ O ₂		41,1	100						3422	92			38	104
	PCC	H ₂ O ₂	katalysator	20,8	100						3473	94			44	121
	-	-		18,9	200						3559	96			43	116
	-	-		21,2	200						3515	95			40	109
	-	H ₂ O ₂		21,6	100						3553	96			39	105
	-	H ₂ O ₂		25,3	100						3527	95			37	101
	-	H ₂ O ₂														
BCR 038 vlieg	PCC	H ₂ O ₂		21,0	200	538	546	101	102	323	434	134	103			
	PCC	H ₂ O ₂		21,1	200		525	98			294	91				
	PCC	H ₂ O ₂		44,3	200		510	95			296	92				
	PCC	H ₂ O ₂	katalysator	22,3	200		540	100			304	94				
	-	-		21,1	200		567	105			324	100				
	-	-		23,0	200		590	110			316	98				
	-	H ₂ O ₂		21,1	100		511	95			317	98				
	-	H ₂ O ₂		21,1	100		545	101			305	94				

Tabel 11 Analyseresultaten van Cl, Br en S met Combustion-IC van 2 referentiematerialen met toestel 2

Cl										Br			S			
	PCC?	Absorber (+ H ₂ O ₂)	Opm.	massa mg	Inj. vol. µl	Ref.w mg/kg	CIC Meet.w mg/kg	CIC Rend. %	CMA Rend. %	Ref.w mg/kg	CIC Meet.w mg/kg	CIC Rend. %	Ref.w mg/kg	CIC Meet.w mg/kg	CIC Rend. %	CMA Rend. %
N1633b vliegass	PCC	H ₂ O ₂		44,4	200								2075	1635	79	86
	PCC	H ₂ O ₂		40,0	80							1572		76		
	PCC	H ₂ O ₂		39,3	80							1590		77		
	PCC	H ₂ O ₂	katalysator	24,4	80							1844		89		
	PCC	H ₂ O ₂	katalysator	24,4	80							1832		88		
	-	-		49,5	200							-		-		
	-	-		51,7	200							-		-		
	-	H ₂ O ₂		19,6	100							1564		75		
-	H ₂ O ₂		21,3	100				1596	77							
BCR 681 polymeer	PCC	H ₂ O ₂		36,1	200	93	78	84	158	98	83	84	78	75	96	
	PCC	H ₂ O ₂		34,3	200		67	72			71	72		61	78	
	PCC	H ₂ O ₂	katalysator	28,3	200		95	103			93	95		121	156	
	-	-		24,9	200		98	105			80	81		-	-	
	-	-		24,6	200		106	114			87	89		-	-	
	-	H ₂ O ₂	op filter*	19,4	200		93	100			92	94		162	207	
	-	H ₂ O ₂	op filter*	17,9	200		101	109			103	105		112	143	
	-	H ₂ O ₂		19,7	200		88	95			91	93		73	94	
-	H ₂ O ₂		19,6	200	87	94	89	90	60	77						

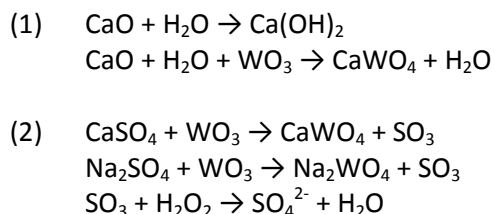
*kwartsfilter: het polymeer wordt op een kwartsfilter gebracht om spatten te vermijden tijdens de verbranding gezien het polymeer smelt en vloeibaar wordt.

Op basis van de bekomen resultaten, kan voor **alle parameters** volgende universele basismethode vooropgesteld worden:

- Toevoegen van H_2O_2 aan de absorptievloeistof (noodzakelijk voor de bepaling van S)
- Toevoegen van katalysator (WO_3): zorgt voor een beter verbrandingsefficiëntie, vooral bij moeilijk verbrandbare materialen (bv. Vliegass N1633b)
- Het gebruik van een preconcentratiekolom (PCC) is niet noodzakelijk, meer levert bij de referentiemonsters geen problemen op.
 - o Opmerking: bij analyse van reële monsters (zie paragraaf 5.7 op pagina 31) blijkt dat bij een hoog gehalte aan halogenen deze preconcentratiekolom verzadigt, wat resulteert in lagere rendementen voor de verschillende parameters.
- Omwille van praktische redenen de intake hoeveelheid beperken tot 20 à 30 mg (beperking grootte schuiftje).

De resultaten bekomen met deze 'basismethode' zijn geel gemarkeerd.

Het gebruik van een katalysator (WO_3) heeft 2 voordelen: (1) bescherming van de kwarts verbrandingsbuis tegen vitrificatie; (2) verbeteren van het verbrandingsrendement van zwavel^{5,6}. Volgende reacties kunnen optreden:



Bij de bepaling van **fluoride** in 3 verschillende referentiemonsters (klei, steenkool en vliegass) worden goede terugvindingsrendementen bekomen. Variaties in de meetcondities (al dan niet gebruik van preconcentratiekolom (PCC), niet toevoegen van H_2O_2 aan de absorptievloeistof, intake hoeveelheid, injectievolumen, toevoegen van katalysator) indiceren geen significante invloed. Bij toepassing van de 'basismethode' worden volgende rendementen bekomen:

- BCR 461 (klei): 96% en 94%
- BCR 460 (steenkool): 103%
- BCR 038 (vliegass): 100%

Bij de bepaling van **chloride** in 5 verschillende referentiemonsters (klei, 2 steenkolen, vliegass en polymeer) worden goede terugvindingen bekomen. Bij de evaluatie van de verschillende meetcondities worden slechts beperkte verschillen vastgesteld. Het gebruik van een katalysator resulteert voor BCR 461 (klei) en BCR 460 (steenkool) in de beste rendementen. Bij toepassing van de 'basismethode' worden volgende rendementen bekomen:

- BCR 461 (klei): 84% en 71%
- BCR 460 (steenkool): 103%
- BCR 182 (steenkool): 94%
- BCR 038 (vliegass): 94%
- BCR 681 (polymeer): 103%

Bij de bepaling van **zwavel** in 2 referentiematerialen (vliegass en polymeer) worden de resultaten beïnvloed door de gebruikte meetcondities. Algemeen kan gesteld worden dat het belangrijk is om op regelmatige basis (verse) H_2O_2 aan de absorptieoplossing toe te voegen omdat dit essentieel is om alle S verbindingen om te zetten naar SO_4^{2-} . Bij analyse van het vliegass komt duidelijk tot uiting dat het toevoegen van katalysator resulteert in een hoger rendement (stijging met meer dan 10%).

Een vergelijkbaar rendement wordt bekomen als bij toepassing van de CMA referentiemethode. Bij analyse van het polymeer treedt er een sterke variatie op. Dit monster is een kleine pellet die in het schuitje wordt gelegd. Om spatten te vermijden tijdens de verbranding, werd gebruik gemaakt van een kwartsfilter. Echter deze resulteert in hoge rendementen van 207% en 143%, mogelijks toe te schrijven aan een niet constante bijdrage van de blanco filter. Bij gebruik van katalysator wordt eveneens een te hoog rendement bekomen van 156%. Bij de andere methodieken resulteren de duplo analyses in hoge spreidingen, nl. rendementen van resp. 96%/78% (met PCC, zonder katalysator) en 94%/77% (zonder PCC, met katalysator). De analyse van dit type monster dient nog verder geoptimaliseerd te worden.

Bij toepassing van de 'basismethode' worden volgende rendementen bekomen:

- N1633b (vliegass): 89% en 88%
- BCR 681 (polymeer): 156%

Bij de bepaling van **bromide** in 2 verschillende referentiemonsters (steenkool en polymeer) worden goede terugvindingen bekomen. Bij de evaluatie van de verschillende meetcondities worden slechts beperkte verschillen vastgesteld. Bij toepassing van de 'basismethode' worden volgende rendementen bekomen:

- BCR 182 (steenkool): 121%
- BCR 681 (polymeer): 95%

Op basis van de bekomen resultaten zou - voor alle parameters en voor de geanalyseerde referentiemonsters - als basismethode het volgende kunnen vooropgesteld worden:

- Toevoegen van H_2O_2 aan de absorptievloeistof (noodzakelijk voor de bepaling van S)
- Toevoegen van katalysator (WO_3): zorgt voor een beter verbrandingsefficiëntie, vooral bij moeilijk verbrandbare materialen (bv. Vliegass N1633b)
- Gebruik van de preconcentratiekolom (PCC) - optioneel

In Tabel 12 zijn de resultaten samengevat bekomen met bovenstaande methode.

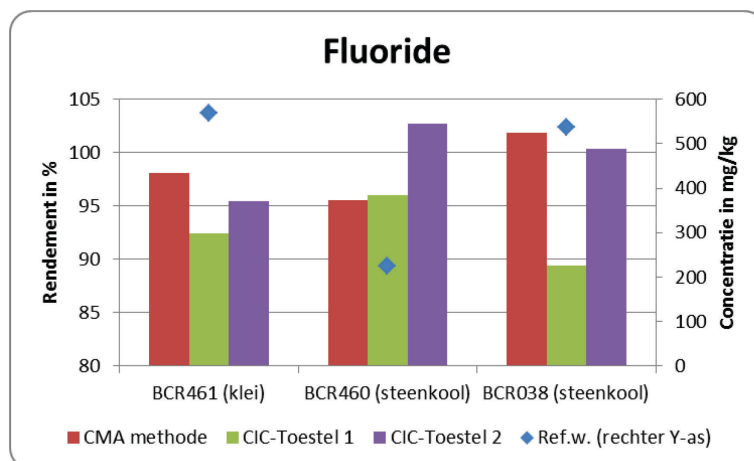
Tabel 12 Overzicht analyseresultaten Combustion-IC van referentiematerialen met toestel 2 bekomen met de 'basismethode'

	F			Cl			S			Br		
	Ref.w. mg/kg	CIC-T2 mg/kg	Rend (%)	Ref.w. mg/kg	CIC-T2 mg/kg	Rend (%)	Ref.w. mg/kg	CIC-T2 mg/kg	Rend (%)	Ref.w. mg/kg	CIC-T2 mg/kg	Rend (%)
BCR 461 Klei	568	547 537	96% 94%	119	100 84	84% 71%	-	-	-	-	-	-
BCR 460 Steenkool	225	231	103%	59	61	103%	-	-	-	-	-	-
BCR 182 Steenkool	-	-	-	3700	3473	94%	-	-	-	36.5	44	121%
BCR 038 Vliegass	538	540	100%	323	304	94%	-	-	-	-	-	-
N1633b Vliegass	-	-	-	-	-	-	2075	1844 1832	89% 88%	-	-	-
BCR 681 Polymeer	-	-	-	93	95	103%	78	121	156%	98	93	95%

**italic: indicatieve waarden*

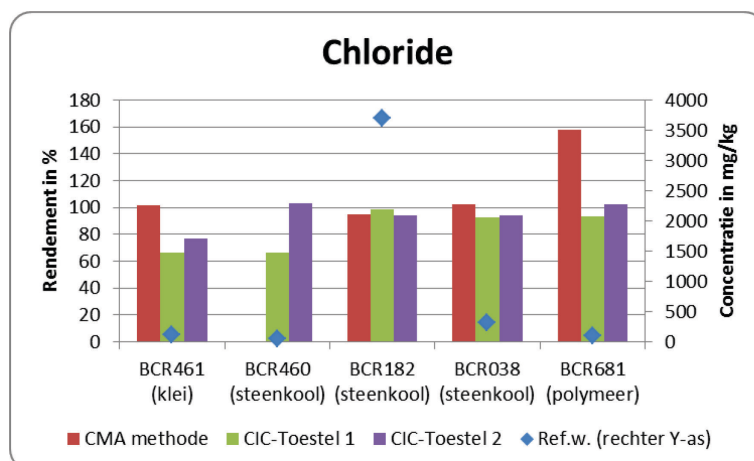
5.5. SAMENVATTING REFERENTIEMONSTERS

In Figuur 29 is een overzicht gegeven van de fluoride resultaten van de 3 gecertificeerde monsters (klei, steenkolen). De resultaten zijn bekomen met de CMA methoden (Klei: na hydropyrolyse; steenkool: na bomverbranding) en met de Combustion-IC (toestel 1 en toestel 2). Het rendement bij toepassing van de verschillende methoden varieert tussen 89 en 105%.



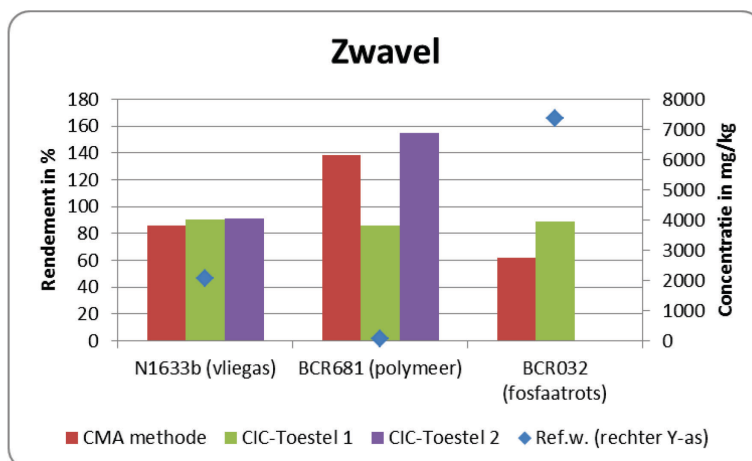
Figuur 29 Overzicht F resultaten van de gecertificeerde monsters met de verschillende methoden

In Figuur 30 is een overzicht gegeven van de chloride resultaten van de 5 gecertificeerde monsters (klei, steenkolen en polymeer). De resultaten zijn bekomen met de CMA methoden (na bomverbranding) en met de Combustion-IC (toestel 1 en toestel 2). Bij BCR 461 en BCR460 zijn de referentiewaarden slechts indicatieve waarden.



Figuur 30 Overzicht Cl resultaten van de gecertificeerde monsters met de verschillende methoden

In Figuur 31 is een overzicht gegeven van de zwavel resultaten van de 3 gecertificeerde monsters (vliegias, polymeer en fosfaatrots). De resultaten zijn bekomen met de CMA methoden (polymeer: na bomverbranding; vliegias en fosfaatrots: na zuurdigestie en ICP-AES) en met de Combustion-IC (toestel 1 en toestel 2).



Figuur 31 Overzicht S resultaten van de gecertificeerde monsters met de verschillende methoden

5.6. ANALYSE VAN REËLE MONSTERS MET COMBUSTION-IC MITSUBISHI

De 10 reële monsters zoals beschreven in paragraaf 3.2 op pagina 7 werden aan de fabrikant aangeboden voor analyse met de Combustion-IC van Mitsubishi. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 13. De metingen werden uitgevoerd op 10 tot 30 mg monster. Voor de bepaling van zwavel werd steeds een combustion improver toegevoegd. Als oxidans werd in de absorptieoplossing hydrazine toegevoegd (alternatief voor H_2O_2).

Monster CIC7 werd voor de bepaling van fluoride geanalyseerd met en zonder combustion improver. Dit resulteerde in een meetwaarde van 730 mg/kg en 500 mg/kg, respectievelijk. Er is geen specifieke reden voor het waargenomen verschil.

Tabel 13 Overzicht analyseresultaten Combustion-IC van reële monsters met toestel 1

Staal	Type materiaal	Fluoride		Chloride		Zwavel	
		CMA Meetw. mg/kg	CIC-T1 conc mg/kg	CMA Meetw. mg/kg	CIC-T1 conc mg/kg	CMA Meetw. mg/kg	CIC-T1 conc mg/kg
CIC1	Fijne shredder	509 ± 26%	500 ± 22%	7170 ± 5%	9300 ± 26%	3080 ± 5%	3780 ± 13%
CIC2	RDF fractie (SRF bedrijfsafval)	422 ± 20%	150 ± 9%	20170 ± 3%	10600 ± 39%	4520 ± 13%	6430 ± 4%
CIC3	RDF fractie (Huishoudelijk afval)	148 ± 11%	400 ± 10	11500 ± 12%	12600 ± 14%	2170 ± 3%	1000 ± 6%
CIC4	Zuiveringsslib (< 1 mm)	189 ± 2%	530 ± 10%	2900 ± 3%	3000 ± 7%	8350 ± 0,1%	8000 ± 6%
CIC5	Post shredder residu (AEAA)-RDF	267 ± 4%	540 ± 17%	11270 ± 45%	15100 ± 28%	2640 ± 4%	2600 ± 11%
CIC7	Post shredder residu (AEAA)-fluff	286 ± 3%	730 ± 3%	10310 ± 2%	10600 ± 18%	4490 ± 3%	2800 ± 2%
CIC8	Rubber granulaten	28 ± 17%	-	485 ± 23%	< 100	18320 ± 1%	15330 ± 10%
CIC9	Plastics van AEAA toestellen	722 ± 9%	1180 ± 6%	16420 ± 1%	18950 ± 3%	1280 ± 3%	1670 ± 17%
CIC10	Gummifractie	94 ± 17%	100	13820 ± 3%	20000	8710 ± 7%	8000

5.7. ANALYSE VAN REËLE MONSTERS MET COMBUSTION-IC METROHM

De 10 reële monsters werden geanalyseerd onder verschillende meetcondities. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 14. De CMA meetwaarde geeft voor alle parameters (F, Cl, Br, S) de gemiddelde waarde weer van de duplo analyses bekomen na bomverbranding.

De analyses werden uitgevoerd volgens de instellingen aangegeven door de leverancier. Niettegenstaande werden bij de Combustion-IC metingen enkele variabelen geëvalueerd:

- Analyses met en zonder H_2O_2 in de absorptievloeistof: H_2O_2 is noodzakelijk om alle aanwezige S om te zetten naar SO_4^{2-} voor de ionchromatografische bepaling. Bij de metingen uitgevoerd zonder H_2O_2 , zijn de S-resultaten niet verwerkt omdat slechts een fractie van het totaal aanwezige S gehalte wordt bepaald.
- Analyses met en zonder preconcentratiekolom (PCC): de preconcentratiekolom wordt gebruikt om de overmaat H_2O_2 te verwijderen uit de oplossing. Bij de IC bepaling kan de H_2O_2 storen op de basislijn na de injectiepiek.
- De intake van de vaste monsters varieert tussen 20 en 50 mg. Bij voorkeur wordt deze beperkt tot 20 à 30 mg (de grootte van de schuitjes is een beperkende factor).
- Het injectievolume (van IC) varieert tussen 80 en 200 μl , en wordt deels bepaald door het concentratieniveau van de verschillende parameters.

Het instellen van de juiste meetcondities is deels monster- en parameterafhankelijk. Alhoewel er reeds optimalisaties werden uitgevoerd aan de meetinstellingen, bleek achteraf dat een aantal metingen niet onder de meest optimale condities werden uitgevoerd. Niettegenstaande geven de bekomen resultaten al een duidelijk beeld van de mogelijkheden van de Combustion-IC.

Van alle monsters werd de fractie < 0.5 mm geanalyseerd met uitzondering van monster CIC1. Hier werden 2 monsters < 1 mm geanalyseerd. Uit de analyseresultaten komt naar voren dat deze type monsters veelal zeer heterogeen zijn en bijgevolg er grote spreiding in de resultaten kan optreden. Vermits bij een combustion-IC de intake beperkt is tot 20 à 50 mg, werd van alle andere monsters enkel de fractie < 0.5 mm geanalyseerd.

Algemeen kunnen op basis van de bekomen resultaten volgende bevindingen geformuleerd worden:

- Om een goede verbranding te bekomen en omwille van de maximale capaciteit van het verbrandingsschuitje, is het aangewezen om de intake te beperken tot 20 à 30 mg.
- Alle analyses werden uitgevoerd op de gedroogde monsters verijnd tot < 0.5 mm. Uit de resultaten blijft dat de geanalyseerde monsters zeer heterogeen kunnen zijn en dat het verfijnen tot < 0.5 mm voor een aantal monsters onvoldoende is om een representatieve testportie te bekomen. Verder verfijnen van het monster is aangewezen, maar is in praktijk op dit type monsters niet altijd praktisch haalbaar. Alternatief kunnen verschillende analyses worden uitgevoerd en kan het gemiddelde worden berekend.
- De resultaten tonen bij sommige monsters grote meetspreidingen, die hoogstwaarschijnlijk eerder toe te schrijven zijn aan de heterogeniteit van het monster (in combinatie met de beperkte intake) dan wel aan de verbranding/meting.
- Duplo analyses zijn noodzakelijk om een beeld te krijgen van de reproduceerbaarheid van de meting en de eventuele invloed van de monsterheterogeniteit.
- Het injectievolume (van de IC) is variabel (gaande van 40 to 200 μl) en dient gekozen te worden i.f.v. de te bepalen concentratie van de parameters. Mogelijks zijn per monster 2

verschillende instellingen nodig om een meetwaarde binnen het kalibratiegebied te bekomen.

- Uit de bekomen resultaten valt af te leiden dat het gebruik van een katalysator (WO_3) tot de aanbeveling strekt voor het bekomen van een betere en reproduceerbare verbranding. Voornamelijk voor het element S in combinatie met moeilijker verbrandbare materialen is dit aangewezen.
- Het gebruik van een preconcentratiekolom voorafgaandelijk aan de IC meting is geen noodzaak. De metingen tonen aan dat bij monster met een hoog gehalte aan halogenen/zwavel deze kolom verzadigd geraakt wat een negatieve invloed heeft op de rendementen van de andere te bepalen parameters. Het gebruik van deze kolom werd door de leverancier vooropgesteld om de resterende hoeveelheid H_2O_2 , nodig om alle S-verbindingen te oxideren tot SO_4^{2-} , te verwijderen. H_2O_2 heeft een invloed op de basislijn en kan storen op de F-piek. De uitgevoerde metingen hebben aangetoond dat indien de preconcentratiekolom niet wordt gebruikt, er toch juiste en reproduceerbare metingen voor F kunnen bekomen worden.

Hieronder wordt een berekening per monster weergegeven.

Monster CIC1 (Fijne shredder)

Van dit monster werd zowel de fractie < 1 mm als de fractie < 0.5 mm geanalyseerd. De metingen tonen duidelijk aan dat dit monster zeer heterogeen is en dat verfijnen tot < 0.5 mm een minimum vereiste is. Verder verfijnen van het monster tot $< 250 \mu\text{m}$ zal de reproduceerbaarheid van deze analyses ten goede komen, echter praktisch is dit voor deze type monsters moeilijk haalbaar.

Het gehalte aan chloride is relatief hoog in dit monster, wat er waarschijnlijk voor zorgt dat de preconcentratiekolom (PCC) verzadigd geraakt en resulteert in te lage meetwaarden voor andere elementen. Voor zwavel is dit duidelijk waarneembaar. Metingen zonder PCC resulteren in een stijging van het S-gehalte van $\pm 30\%$.

Het gebruik van een katalysator is aangewezen om een efficiëntere verbranding te bekomen, oa. voor het element S.

De meetwaarden weergegeven in vet, werden weerhouden voor de berekening van de gemiddelde waarde en de bijhorende reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt (CV_R). Dit resulteert in de volgende waarden:

- Fluor: 589 mg/kg $\pm 16\%$ (n=5)
- Chloor: 7730 mg/kg $\pm 45\%$ (n=5)
- Broom: 562 mg/kg $\pm 42\%$ (n=5)
- Zwavel: 2470 mg/kg (n=1)

Monster CIC2 (RDF fractie – bedrijfsafval)

Het gehalte aan chloride is relatief hoog waardoor het injectievolume (van IC) dient beperkt te worden tot maximaal 40 à 50 μl om een meetwaarde binnen het kalibratiegebied te bekomen. Voor bromide daarentegen ligt het gehalte lager en wordt bij voorkeur 100 à 200 μl geïnjecteerd om alzo de fout op de IC meting te reduceren.

Het gehalte aan chloride is relatief hoog in dit monster wat er waarschijnlijk voor zorgt dat de preconcentratiekolom (PCC) verzadigd geraakt en resulteert in te lage meetwaarden voor andere elementen. Metingen zonder PCC resulteren in een stijging van het S-gehalte van $\pm 15\%$.

Voor zwavel worden reproduceerbare metingen bekomen. Echter t.o.v. de resultaten bekomen met de CMA methode wordt 15% minder gemeten. Het gebruik van een katalysator kan mogelijks het rendement van deze metingen verbeteren.

De meetwaarden weergegeven in vet, werden weerhouden voor de berekening van de gemiddelde waarde en de bijhorende reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt (CV_R). Dit resulteert in de volgende waarden:

- Fluor: 162 mg/kg $\pm$ 8% (n=3)
- Chloor: 18300 mg/kg $\pm$ 6% (n=3)
- Broom: 224 mg/kg $\pm$ 30% (n=3)
- Zwavel: 3780 mg/kg $\pm$ 2% mg/kg (n=2)

Monster CIC3 (RDF fractie – huishoudelijk afval)

Dit monster geeft een goede verbranding. Gezien het hoge Cl gehalte is het ook aangewezen om de intake te beperken tot 20 à 30 mg, met een injectievolume van max. 100 μ l.

De meetwaarden weergegeven in vet, werden weerhouden voor de berekening van de gemiddelde waarde en de bijhorende reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt (CV_R). Dit resulteert in de volgende waarden:

- Fluor: 169 mg/kg $\pm$ 8% (n=3)
- Chloor: 11340 mg/kg $\pm$ 20% (n=2)
- Broom: 20 mg/kg $\pm$ 22% (n=3)
- Zwavel: 2230 mg/kg $\pm$ 5% mg/kg (n=2)

Monster CIC4 (zuiveringsslib)

Voor de bepaling van F, Cl en Br worden geen specifieke problemen/opmerkingen vastgesteld. De reproduceerbaarheid van de metingen zijn zeer goed.

Voor het element S daarentegen worden, niettegenstaande een goede reproduceerbaarheid, wel beduidend lagere waarden vastgesteld t.o.v. de meetwaarden bekomen na bomverbranding. Het beperken van de intake (van 66 mg naar $\pm$ 25 mg) resulteert al in een verdubbeling van het gehalte aan S. Echter de bekomen waarde ligt nog steeds 50% lager dan deze na bomverbranding. Slib is een moeilijk verbrandbaar materiaal en het toevoegen van een katalysator kan hier een duidelijke meerwaarde hebben.

De meetwaarden weergegeven in vet, werden weerhouden voor de berekening van de gemiddelde waarde en de bijhorende reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt (CV_R). Dit resulteert in de volgende waarden:

- Fluor: 269 mg/kg $\pm$ 9% (n=4)
- Chloor: 3100 mg/kg $\pm$ 3% (n=4)
- Broom: 34 mg/kg $\pm$ 3% (n=4)
- Zwavel: 3930 mg/kg $\pm$ 3% mg/kg (n=2)

Monster CIC5 (Post shredder residu – AEEA - RDF)

Het gehalte aan chloride in dit monster is relatief hoog wat zorgt voor een verzadiging van de preconcentratiekolom (PCC) resulterend in te lage meetwaarden voor andere elementen. Metingen zonder PCC resulteren in een stijging van het S-gehalte van $\pm$ 12%.

De meetwaarden weergegeven in vet, werden weerhouden voor de berekening van de gemiddelde waarde en de bijhorende reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt (CV_R). Dit resulteert in de volgende waarden:

- Fluor: 336 mg/kg $\pm$ 10% (n=6)
- Chloor: 11150 mg/kg (n=1)
- Broom: 324 mg/kg $\pm$ 37% (n=6)
- Zwavel: 2680 mg/kg $\pm$ 3% mg/kg (n=2)

Monster CIC6 (Post shredder residu – AEEA)

Uit de analyseresultaten valt af te leiden dat de heterogeniteit van het monster een cruciale rol speelt in het uiteindelijke analyseresultaat.

Bijkomende verfijning van het monster is nodig voor het bekomen van reproduceerbare resultaten. Ook het gebruik van een katalysator kan leiden tot een efficiëntere verbranding, wat ook het analyseresultaat voor zwavel ten goede zal komen. Ook het gehalte aan chloride in dit monster is relatief hoog, waardoor bij voorkeur niet gewerkt wordt met een preconcentratiekolom.

De meetwaarden weergegeven in vet, werden weerhouden voor de berekening van de gemiddelde waarde en de bijhorende reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt (CV_R). Dit resulteert in de volgende waarden:

- Fluor: 205 mg/kg $\pm$ 28% (n=8)
- Chloor: 6730 mg/kg $\pm$ 40% (n=3)
- Broom: 697 mg/kg $\pm$ 31% (n=8)
- Zwavel: 3080 mg/kg $\pm$ 11% mg/kg (n=2)

Monster CIC7 (Post shredder residu – AEEA - fluff)

Het gehalte aan chloride is relatief hoog in dit monster wat er waarschijnlijk voor zorgt dat de preconcentratiekolom (PCC) verzadigd geraakt en resulteert in te lage meetwaarden voor andere elementen. Voor zwavel is dit duidelijk waarneembaar. Metingen zonder PCC in combinatie met reductie van de monster intake (van 42 mg naar 20 mg) resulteren in een stijging van het S-gehalte van $\pm$ 50%.

Voor de bepaling van F, Cl en Br zijn geen specifieke opmerkingen te vermelden.

De meetwaarden weergegeven in vet, werden weerhouden voor de berekening van de gemiddelde waarde en de bijhorende reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt (CV_R). Dit resulteert in de volgende waarden:

- Fluor: 389 mg/kg $\pm$ 23% (n=4)
- Chloor: 9650 mg/kg $\pm$ 4% (n=2)
- Broom: 185 mg/kg $\pm$ 17% (n=4)
- Zwavel: 4020 mg/kg $\pm$ 2% mg/kg (n=2)

Monster CIC8 (Rubber granulaten)

Het beperken van de intake van het monster tot $\pm$ 20 mg is aangewezen om een goede verbranding te bekomen voor de parameters F, Cl en Br.

Voor de parameter S wordt een te lage waarde (70% onderschatting) bekomen in vergelijking met de meetwaarden na bomverbranding. Het monster betreft een rubber materiaal d.w.z. dat het bestaat uit een C-matrix. Het toevoegen van een katalysator om een efficiëntere verbranding te krijgen is noodzakelijk.

Bij bepaling van het S-gehalte met zuurdestructie (HF:HNO₃/HCl cfr CMA/2/II/A.3) gevolgd door ICP-AES bepaling werd eveneens vastgesteld dat een onderschatting van de meetwaarde (80% onderschatting) wordt bekomen. Om de aanwezige C-matrix volledig af te breken is waarschijnlijk een sterker oxidans zoals HNO₃ of H₂O₂ noodzakelijk.

De meetwaarden weergegeven in vet, werden weerhouden voor de berekening van de gemiddelde waarde en de bijhorende reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt (CV_R). Dit resulteert in de volgende waarden:

- Fluor: 25 mg/kg $\pm$ 42% (n=4)
- Chloor: 336 mg/kg $\pm$ 12% (n=4)
- Broom: 285 mg/kg $\pm$ 23% (n=4)
- Zwavel: 5580 mg/kg $\pm$ 7% mg/kg (n=2)

Monster CIC9 (Plastics - AEEA)

Uit de analyseresultaten valt af te leiden dat dit materiaal heterogeen is. Voor zowel F, Cl als S worden relatief hoge meetspreidingen bekomen. Daarentegen bevat het monster een hoog gehalte aan Br, wat wel reproduceerbaar wordt gemeten.

De meetwaarden weergegeven in vet, werden weerhouden voor de berekening van de gemiddelde waarde en de bijhorende reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt (CV_R). Dit resulteert in de volgende waarden:

- Fluor: 1030 mg/kg $\pm$ 30% (n=6)
- Chloor: 15960 mg/kg $\pm$ 24% (n=3)
- Broom: 17740 mg/kg $\pm$ 6% (n=4)
- Zwavel: 2260 mg/kg $\pm$ 48% mg/kg (n=2)

Monster CIC10 (Gummi fractie)

Het gehalte aan chloride is relatief hoog in dit monster wat er waarschijnlijk voor zorgt dat de preconcentratiekolom (PCC) verzadigd geraakt en resulteert in te lage meetwaarden voor andere elementen. Metingen zonder PCC in combinatie met reductie van de monster intake (van 43 mg naar 20 mg) resulteren voor het element S in een significante stijging.

Naar analogie met het monster CIC8 wordt voor de parameter S een te lage waarde (50% onderschatting) bekomen in vergelijking met de meetwaarden na bomverbranding. Het monster betreft een gummi fractie bestaande uit een C-matrix. Het toevoegen van een katalysator om een efficiëntere verbranding te krijgen is noodzakelijk.

Ook bij de bepaling van het S-gehalte met zuurdestructie (HF:HNO₃/HCl cfr CMA/2/II/A.3) gevolgd door ICP-AES bepaling werd vastgesteld dat een onderschatting van de meetwaarde (35% onderschatting) wordt bekomen. Om de aanwezige C-matrix volledig af te breken is waarschijnlijk een sterker oxidans zoals HNO₃ of H₂O₂ noodzakelijk.

De meetwaarden weergegeven in vet, werden weerhouden voor de berekening van de gemiddelde waarde en de bijhorende reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt (CV_R). Dit resulteert in de volgende waarden:

- Fluor: 155 mg/kg $\pm$ 20% (n=7)
- Chloor: 13320 mg/kg $\pm$ 34% (n=5)
- Broom: 454 mg/kg $\pm$ 48% (n=7)
- Zwavel: 4540 mg/kg $\pm$ 11% mg/kg (n=2)

In Tabel 15 is een samenvatting gegeven van de Combustion-IC resultaten. De resultaten bekomen na bomverbranding (CMA methode) en met de Combustion-IC module zijn weergegeven, te samen met de meetspreiding van de meervoudige analyses. In Figuur 32 is voor de parameter fluoride voor elk monster de gemiddelde waarde ($\pm 2*s$, 95% betrouwbaarheidsinterval) weergegeven van

de resultaten bekomen met de CMA methoden en de CIC methode. In Figuur 33 t.e.m. Figuur 35 is dit weergegeven voor respectievelijk Cl, Br en S.

Tabel 14 Combustion-IC resultaten van reële monster met toestel 2

						F		Cl		Br		S	
Staal	PCC?	Absorber (+ H ₂ O ₂)	Deeltjes- grootte	massa mg	Inj.vol. μl	CMA Meetw. mg/kg	CIC-T2 Meetw. mg/kg	CMA Meetw. mg/kg	CIC-T2 Meetw. mg/kg	CMA Meetw. mg/kg	CIC-T2 Meetw. mg/kg	CMA Meetw. mg/kg	CIC Meetw. mg/kg
CIC1 shredder	PCC	H ₂ O ₂	< 1 mm	57,0	200		501		14859		3,6		1433
	PCC	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	44,7	200		632		9877		5,8		1804
	PCC	H ₂ O ₂	< 1 mm	51,0	70		4075		11233		1272		1468
	PCC	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	42,5	70		734		7243		693		2026
	-	-	< 0.5 mm	20,8	100	459 ± 28%	637	7170 ± 4,9%	13203	378 ± 12%	721	3080 ± 4,6%	-
	-	-	< 0.5 mm	19,4	100		622		6607		431		-
	-	-	< 0.5 mm	20,0	100		686		8907		598		-
	-	-	< 0.5 mm	21,0	100		551		5175		825		-
	-	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	20,2	100		448		4740		236		2472
CIC2 RDF	PCC	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	25,7	200		161		13890		289		3223
	-	-	< 0.5 mm	21,2	40		217		13087		96		-
	-	-	< 0.5 mm	19,6	40		249		7203		96		-
	-	-	< 0.5 mm	19,6	100		176		9323		228		-
	-	-	< 0.5 mm	19,3	100	422 ± 20%	150	20170 ± 3,1%	10273	280 ± 16	154	4520 ± 13%	-
	-	-	< 0.5 mm	19,4	40		148		17181		502		-
	-	-	< 0.5 mm	23,6	40		160		19430		130		-
	-	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	20,5	50		144		18279		173		3824
	-	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	21,0	50		123		23305		79		3736

**Italics waarden: indicatieve meetwaarden, de gemeten waarde is gesitueerd boven het kalibratiegebied*

Opmerking: De meetwaarden weergegeven in vet, werden weerhouden voor de berekening van de gemiddelde waarde en de bijhorende reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt (CV_R)

						F		Cl		Br		S	
Staal	PCC?	Absorber (+ H ₂ O ₂)	Opm.	massa mg	Inj.vol. μl	CMA Meetw. mg/kg	CIC-T2 Meetw. mg/kg	CMA Meetw. mg/kg	CIC-T2 Meetw. mg/kg	CMA Meetw. mg/kg	CIC-T2 Meetw. mg/kg	CMA Meetw. mg/kg	CIC-T2 Meetw. mg/kg
CIC3 RDF	PCC	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	29,9	200		156		<i>10348</i>		25		<i>2287</i>
	-	-	< 0.5 mm	21,9	70		203		<i>14775</i>		20		-
	-	-	< 0.5 mm	23,1	70		217		12965		19		-
	-	-	< 0.5 mm	52,8	200	148	181	11500	<i>9123</i>	32	18	2170	-
	-	-	< 0.5 mm	48,8	200	± 11%	210	± 12%	<i>12871</i>	± 30%	17	± 3,3%	-
	-	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	22,2	100		166		<i>15849</i>		18		2155
	-	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	21,2	100		184		9711		17		2312
CIC4 Slib	PCC	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	66,0	200		250		<i>3128</i>		38		<i>1912</i>
	-	-	< 0.5 mm	22,4	100		256		3171		34		-
	-	-	< 0.5 mm	21,2	100		304		3067		33		-
	-	-	< 0.5 mm	54,7	200	189	251	2900	<i>3013</i>	34	37	8350	-
	-	-	< 0.5 mm	50,3	200	2,1%	263	± 3,2%	<i>3054</i>	± 0,8%	35	± 0,1%	-
	-	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	24,8	100		250		3167		36		3858
	-	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	23,6	100		265		2987		34		3999
CIC5 Shredder RDF	PCC	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	39,5	200		385		<i>14879</i>		22		<i>2110</i>
	-	-	< 0.5 mm	21,2	100		359		<i>14189</i>		230		-
	-	-	< 0.5 mm	19,8	100		335		<i>12496</i>		522		-
	-	-	< 0.5 mm	19,9	100	267	304	11270	<i>15052</i>	393	199	2640	-
	-	-	< 0.5 mm	20,9	100	± 3,5%	334	± 45%	<i>13865</i>	± 2,6%	378	± 3,5%	-
	-	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	19,0	100		384		11153		263		2619
	-	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	20,0	100		299		<i>11550</i>		351		2741

**Italic waarden: indicatieve meetwaarden, de gemeten waarde is gesitueerd boven het kalibratiegebied*

Opmerking: De meetwaarden weergegeven in vet, werden weerhouden voor de berekening van de gemiddelde waarde en de bijhorende reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt (CV_R)

						F		Cl		Br		S	
Staal	PCC?	Absorber (+ H ₂ O ₂)	Opm.	massa mg	Inj.vol. μl	CMA Meetw. mg/kg	CIC-T2 Meetw. mg/kg	CMA Meetw. mg/kg	CIC-T2 Meetw. mg/kg	CMA Meetw. mg/kg	CIC-T2 Meetw. mg/kg	CMA Meetw. mg/kg	CIC-T2 Meetw. mg/kg
CIC6 Shredder AEEA	PCC	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	37,9	200		192		8336		258		2438
	-	-	< 0.5 mm	20,3	100		184		6592		759		-
	-	-	< 0.5 mm	21,9	100		143		9527		893		-
	-	-	< 0.5 mm	22,8	200		316		10267		640		-
	-	-	< 0.5 mm	24,2	200	105 ± 6,7%	144	9370 ± 3,8%	6985	755 ± 5,2	435	4060 ± 0,1%	-
	-	-	< 0.5 mm	23,3	100		255		12266		431		-
	-	-	< 0.5 mm	24,8	100		182		12267		760		-
	-	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	22,3	100		206		4081		608		2851
	-	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	21,3	100		207		16438		1050		3314
CIC7 Shredder fluff	PCC	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	42,1	200		353		8684		461		2241
	-	-	< 0.5 mm	19,7	100		321		13010		170		-
	-	-	< 0.5 mm	20,8	100	286 ± 2,5%	474	10310 ± 2,1%	12177	193 ± 2,2%	167	4490 ± 2,5%	-
	-	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	20,8	100		461		9154		232		3958
	-	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	20,3	100		302		10140		170		4081
CIC8 Rubber	PCC	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	40,3	200		27		353		185		3450
	-	-	< 0.5 mm	20,4	50		21		310		219		-
	-	-	< 0.5 mm	21,4	50		19		388		268		-
	-	-	< 0.5 mm	52,7	200	28 ± 17%	43	485 ± 23%	345	271 ± 0,9%	283	18320 ± 0,5%	-
	-	-	< 0.5 mm	49,3	200		11		159		109		-
	-	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	22,2	40		41		303		280		5320
	-	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	20,6	40		20		342		373		5842

**Italic waarden: indicatieve meetwaarden, de gemeten waarde is gesitueerd boven het kalibratiegebied*

Opmerking: De meetwaarden weergegeven in vet, werden weerhouden voor de berekening van de gemiddelde waarde en de bijhorende reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt (CV_R)

						F		Cl		Br		S	
Staal	PCC?	Absorber (+ H ₂ O ₂)	Opm.	massa mg	Inj.vol. µl	CMA Meetw. mg/kg	CIC-T2 Meetw. mg/kg	CMA Meetw. mg/kg	CIC-T2 Meetw. mg/kg	CMA Meetw. mg/kg	CIC-T2 Meetw. mg/kg	CMA Meetw. mg/kg	CIC-T2 Meetw. mg/kg
CIC9 Plastic AEEA	PCC	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	41,4	200		1308		21676		17552		1677
	-	-	< 0.5 mm	20,5	50		848		12430		16401		-
	-	-	< 0.5 mm	19,9	50		913		24731		18881		-
	-	-	< 0.5 mm	19,8	50	772 ± 9,1%	805	16420 ± 0,7%	19950	12710 ± 20%	17230	1280 ± 2,8%	-
	-	-	< 0.5 mm	23,5	50		1632		15507		18434		-
	-	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	20,5	100		1050		16789		17757		1491
	-	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	20,8	100		931		13329		19069		3033
CIC10 Gummi	PCC	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	43,5	200		111		16810		7		2619
	-	-	< 0.5 mm	20,4	50		111		11075		366		-
	-	-	< 0.5 mm	20,4	50		177		6110		126		-
	-	-	< 0.5 mm	19,7	200	94 ± 17%	168	13820 ± 3,4%	9277	499 ± 10%	732	8710 ± 6,7%	-
	-	-	< 0.5 mm	23,2	50		138		16558		513		-
	-	-	< 0.5 mm	26,4	50		155		17750		249		-
	-	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	23,7	50		204		9762		626		4181
	-	H ₂ O ₂	< 0.5 mm	19,9	50		129		13070		566		4898

*Italic waarden: indicatieve meetwaarden, de gemeten waarde is gesitueerd boven het kalibratiegebied

Opmerking: De meetwaarden weergegeven in vet, werden weerhouden voor de berekening van de gemiddelde waarde en de bijhorende reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt (CV_R)

Tabel 15 Overzicht analyseresultaten Combustion-IC van reële monsters met toestel 2

Staal	Type materiaal	Fluor			Chloor			Broom			Zwavel		
		CMA Meetw. mg/kg	CIC-T2 conc mg/kg	CIC CV _R %	CMA Meetw. mg/kg	CIC-T2 conc mg/kg	CIC CV _R %	CMA Meetw. mg/kg	CIC-T2 conc mg/kg	CIC CV _R %	CMA Meetw. mg/kg	CIC-T2 conc mg/kg	CIC CV _R %
CIC1	Fijne shredder	509 ± 26%	589	16%	7170 ± 5%	7730	45%	378 ± 12%	562	42%	3080 ± 5%	2470	-
CIC2	RDF fractie (SRF bedrijfsafval)	422 ± 20%	162	8%	20170 ± 3%	18300	6%	280 ± 16%	224	30%	4520 ± 13%	3780	2%
CIC3	RDF fractie (Huishoudelijk afval)	148 ± 11%	169	8%	11500 ± 12%	11340	20%	32 ± 30%	20	22%	2170 ± 3%	2230	5%
CIC4	Zuiveringsslib (< 1 mm)	189 ± 2%	269	9%	2900 ± 3%	3100	3%	34 ± 1%	34	3%	8350 ± 0,1%	3930	3%
CIC5	Post shredder residu (AEAA)-RDF	267 ± 4%	336	10%	11270 ± 45%	11150	-	393 ± 3%	324	37%	2640 ± 4%	2680	3%
CIC6	Post shredder residu (AEAA)	105 ± 7%	205	28%	9370 ± 4%	6730	40%	755 ± 5%	697	31%	4060 ± 0,1%	3080	11%
CIC7	Post shredder residu (AEAA)-fluff	286 ± 3%	389	23%	10310 ± 2%	9650	7%	193 ± 2%	185	17%	4490 ± 3%	4020	2%
CIC8	Rubber granulaten	28 ± 17%	25	42%	485 ± 23%	336	12%	271 ± 1%	285	23%	18320 ± 1%	5580	7%
CIC9	Plastics van AEAA toestellen	722 ± 9%	1030	30%	16420 ± 1%	15960	24%	12710 ± 20%	17740	6%	1280 ± 3%	2260	48%
CIC10	Gummifractie	94 ± 17%	155	20%	13820 ± 3%	11320	34%	499 ± 10%	454	48%	8710 ± 7%	4540	11%

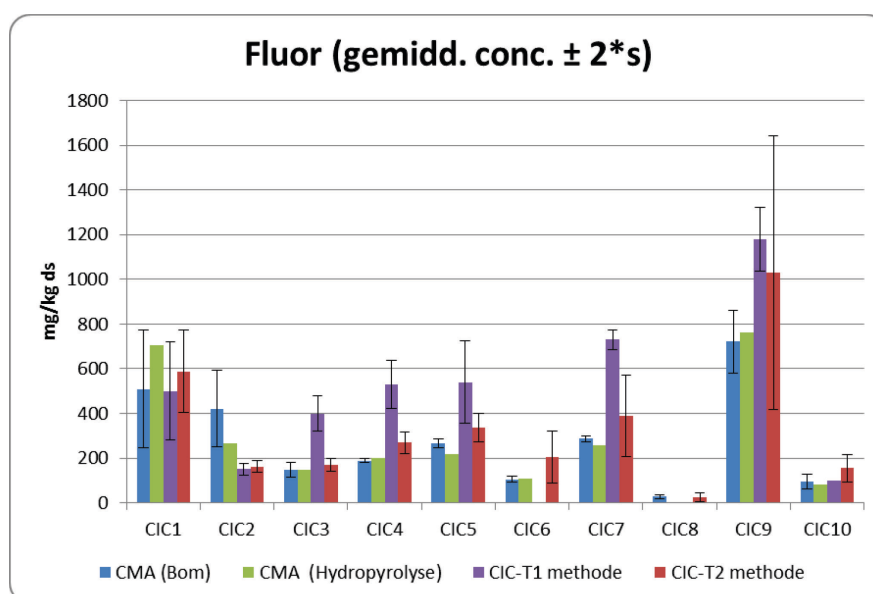
5.8. SAMENVATTING REËLE MONSTERS

In Figuur 32 t.e.m. Figuur 35 is een grafisch overzicht gegeven van de bekomen resultaten voor de elementen F, Cl, Br en S, enerzijds met de referentiemethode(n) en anderzijds met de 2 combustion-IC methoden.

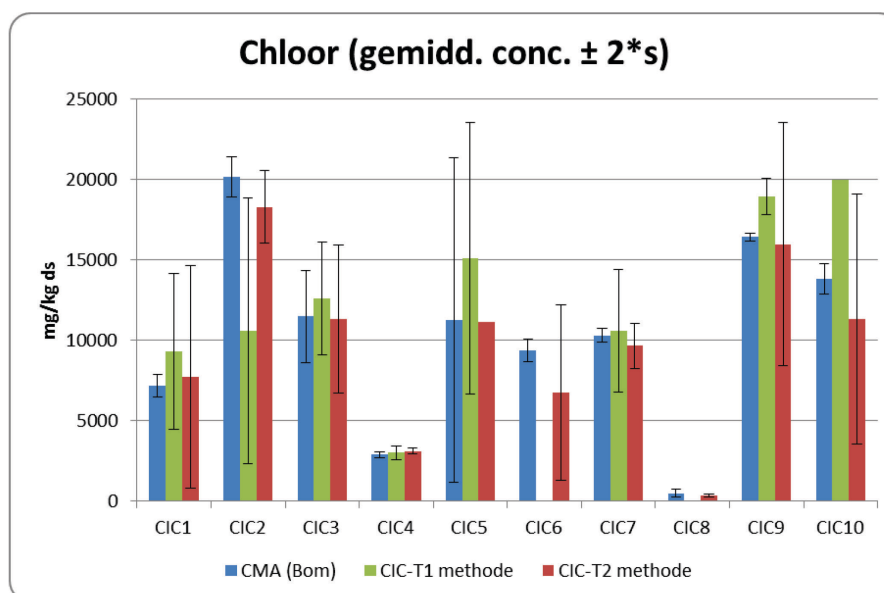
De resultaten tonen bij sommige monsters grote meetspreidingen, die hoogstwaarschijnlijk eerder toe te schrijven zijn aan de heterogeniteit van het monster (in combinatie met de beperkte intake) dan wel aan de verbranding/meting. Alle analyses met de combustion-IC werden uitgevoerd op de gedroogde monsters verijnd tot < 0.5 mm. Uit de resultaten blijft dat de geanalyseerde monsters zeer heterogeen kunnen zijn en dat het verfijnen tot < 0.5 mm voor een aantal monsters onvoldoende is om een representatieve testportie te bekomen. Verder verfijnen van het monster is aangewezen, maar is in praktijk op dit type monsters niet altijd praktisch haalbaar. Alternatief kunnen verschillende analyses worden uitgevoerd en kan het gemiddelde worden berekend.

Duplo analyses zijn noodzakelijk om een beeld te krijgen van de reproduceerbaarheid van de meting en de eventuele invloed van de monsterheterogeniteit.

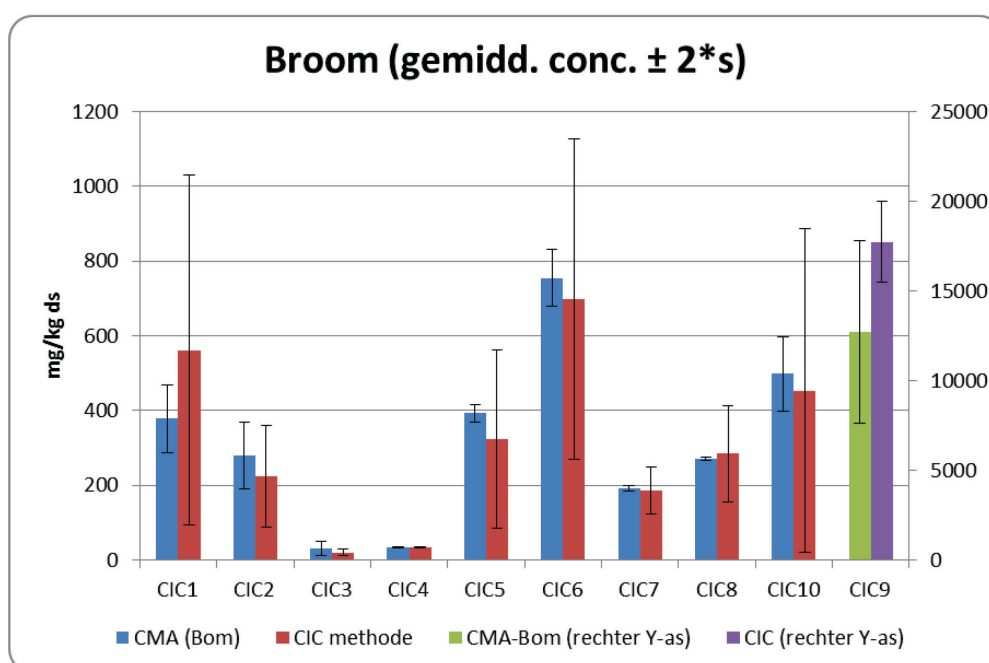
Uit de bekomen resultaten valt af te leiden dat het gebruik van een katalysator (WO_3) tot aanbeveling strekt voor het bekomen van een betere en reproduceerbare verbranding. Voornamelijk voor het element S in combinatie met moeilijker verbrandbare materialen is dit noodzakelijk. De combustion-IC metingen van S werden met toestel 1 uitgevoerd met een combustion improver, terwijl met toestel 2 zonder combustion improver. De bekomen resultaten tonen duidelijk aan dat verhoogde meerwaarden worden bekomen bij gebruik van de combustion improver. Bij de monsters CIC8 en CIC10, waar eveneens de microgolfdigestie resulteerde in een onvolledige ontsluiting, worden bij de combustion-IC metingen met combustion improver vergelijkbare meetwaarden bekomen met de bomdigestie.



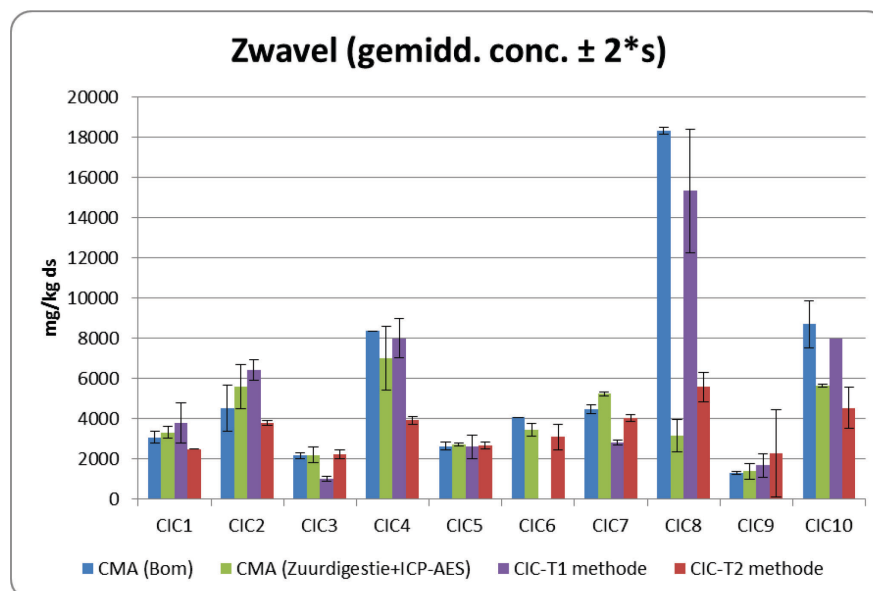
Figuur 32 Fluor resultaten van de reële monsters bekomen met de CMA methoden en de CIC methoden



Figuur 33 Chloor resultaten van de reële monsters bekomen met de CMA methode en de CIC methoden



Figuur 34 Broom resultaten van de reële monsters bekomen met de CMA methode en de CIC methode



Figuur 35 Zwavel resultaten van de reële monsters bekomen met de CMA methoden en de CIC methoden

5.9. BESLUIT

Voor de evaluatie van de Combustion Ion Chromatography werden bij 2 leveranciers (Mitsubishi, Japan en Metrohm, België) vergelijkende testen uitgevoerd. Op de 2 verschillende Combustion-IC toestellen werden een aantal referentiematerialen geanalyseerd, alsook 10 reële monsters (fractie < 0.5 mm). Bij Mitsubishi werden de analyses door Mitsubishi zelf uitgevoerd^{iv}. De analyses op de Metrohm Combustion-IC werden door VITO uitgevoerd in het applicatielaboratorium van Metrohm in Antwerpen.

Algemeen kunnen op basis van de bekomen resultaten volgende bevindingen geformuleerd worden:

- Om een goede verbranding te bekomen en omwille van de maximale capaciteit van het verbrandingsschuitje, is het aangewezen om de intake te beperken tot 20 à 30 mg.
- Alle analyses van reële monsters werden uitgevoerd op de gedroogde monsters verfijnd tot < 0.5 mm. Uit de resultaten blijkt dat de geanalyseerde monsters soms zeer heterogeen kunnen zijn en dat bijgevolg het verfijnen tot < 0.5 mm voor een aantal monsters onvoldoende is om een representatieve testportie te bekomen. Verder verfijnen van het monster is aangewezen, maar is in praktijk op dit type monsters niet altijd praktisch haalbaar. Alternatief kunnen meervoudige analyses worden uitgevoerd en een gemiddelde waarde worden berekend.
- De resultaten tonen bij sommige monsters grote meetspreidingen die waarschijnlijk eerder toe te schrijven zijn aan de heterogeniteit van het monster (in combinatie met de beperkte intake) dan wel aan de verbranding/meting.
- Duplo analyses zijn noodzakelijk om een beeld te krijgen van de reproduceerbaarheid van de meting en de eventuele invloed van de monsterheterogeniteit.
- Het injectievolume (van de IC) is variabel (gaande van 40 tot 200 µl) en dient gekozen te worden i.f.v. de te bepalen concentratie van de parameters. Mogelijks zijn per monster 2

^{iv} Momenteel ontbreken de resultaten nog van de reële monsters.

verschillende instellingen nodig om een meetwaarde binnen het kalibratiegebied te bekomen voor alle parameters.

- Uit de bekomen resultaten valt af te leiden dat het gebruik van een katalysator (WO_3) tot de aanbeveling strekt voor het bekomen van een betere en reproduceerbare verbranding. Voornamelijk voor het element S in combinatie met moeilijker verbrandbare materialen is dit noodzakelijk.
- Het gebruik van een preconcentratiekolom voorafgaandelijk een de IC meting is geen noodzaak. De metingen tonen aan dat bij monster met een hoog gehalte aan halogenen/zwavel deze kolom verzadigd geraakt wat een negatieve invloed heeft op de rendementen van de andere te bepalen parameters. Het gebruik van deze kolom dient om de resterende hoeveelheid H_2O_2 , nodig om alle S-verbindingen te oxideren tot SO_4^{2-} , te verwijderen. H_2O_2 heeft een invloed op de basislijn en kan storen op de F-piek. De metingen hebben aangetoond dat indien de preconcentratiekolom niet wordt gebruikt, er toch juiste en reproduceerbare metingen voor F kunnen bekomen worden.

De bekomen resultaten tonen aan dat de Combustion-IC inzetbaar is voor het analyseren van afvalstoffen. Niettegenstaande zijn er aandachtspunten bij het uitvoeren van deze analyses zoals heterogeniteit van het monster (in relatie met de beperkte intake van 20 à 30 mg). In functie van het type monster en het gebruikte toestel dient de nodige aandacht besteed te worden aan de toegepaste methode, alhoewel het haalbaar moet zijn om één robuuste methode als basis methode naar voren te schuiven (bv. geen preconcentratiekolom, H_2O_2 of hydrazine toevoegen aan absorptievloeistof, gebruik van katalysator,...).

HOOFDSTUK 6. BESLUIT

Het gehalte aan zwavel, chloor, fluor en/of broom dient in het kader van de vigerende Vlaamse milieuwetgeving te worden bepaald op diverse afvalstromen zoals o.a. refuse derived fuel, rubber granulaten, post shredder residu en plastics van AEEA toestellen.

Voor de analyse van deze parameters zijn in het huidige CMA 3 afzonderlijke destructies (bom, hydropyrolyse en microgolfdestructie) en 3 afzonderlijke bepalingsmethodes noodzakelijk (doorstroomanalyse, ionenchromatografie en ICP-AES). De bomdestructie en de hydropyrolyse zijn bovendien nauwelijks automatiseerbaar. De huidige CMA methoden voor de bepaling van halogenen (Cl, F) en zwavel (S) op vaste afvalstoffen zijn grotendeels gebaseerd op validatie onderzoek dat werd uitgevoerd binnen het referentielaboratorium in 2003.

In deze studie werd de Combustion Ion Chromatography geëvalueerd. Deze techniek laat toe om met één destructie en één meting zowel Cl, F, Br en S te bepalen in vaste stoffen. Dit instrument is bovendien automatiseerbaar voor vaste stoffen en vloeistoffen. Voor de evaluatie van de Combustion Ion Chromatography werden bij 2 leveranciers (Mitsubishi, Japan en Metrohm, België) vergelijkende testen uitgevoerd op een aantal referentiematerialen en 10 reële monsters (fractie < 0.5 mm).

De bekomen resultaten tonen aan dat de Combustion-IC inzetbaar is voor het analyseren van afvalstoffen. Niettegenstaande zijn er aandachtspunten bij het uitvoeren van deze analyses zoals heterogeniteit van het monster (in relatie met de beperkte intake van 20 à 30 mg). In functie van het type monster en het gebruikte toestel dient de nodige aandacht besteed te worden aan de toegepaste methode. Toch moet het haalbaar zijn om één robuuste methode als basis methode naar voren te schuiven (bv. geen preconcentratiekolom, H_2O_2 of hydrazine toevoegen aan absorptievloeistof voor de kwantitatieve bepaling van S, gebruik van katalysator voor het bekomen van een goede en reproduceerbare verbranding,...).

Een belangrijk aspect bij het gebruik van de Combustion-IC is de tijdswinst (kostprijs) die op deze analyses kan bespaard worden. Met de Combustion-IC duurt de verbranding (in zijn totaliteit) ongeveer 30 minuten. Terwijl de ionchromatografische meting loopt, kan het volgende monster reeds geïntroduceerd worden in de verbrandingsoven. Het systeem kan uitgerust worden met een carroussel. Deze methode zal niet enkel de kostprijs van de analyse significant reduceren maar ook de gebruiksvriendelijkheid, de automatiseerbaarheid en snelheid/doorstroomtijd significant verbeteren. De tijdswinst wordt geschat op een factor 5 à 10.

Deze ervaringen zullen verder besproken worden binnen CEN TC 292 waar de ontwikkeling van een nieuwe EN norm aangaande Combustion Ion Chromatography op de agenda staat, zodanig dat de aanpak ook op Europees niveau wordt opgevolgd. In elk geval zal er gewaakt worden over de afstemming tussen CMA en EN-normen.

LITERATUURLIJST

-
- ¹ C. Vanhoof, groep AN, V. Corthouts en K. Tirez, *Bepaling van halogenen en zwavel in vaste stoffen*, VITO rapport 2004/MIM/R/047, januari 2004, <http://www.emis.vito.be/referentielabovam> .
- ² J. De Wit, C. Vanhoof en K. Tirez, *Evaluatie inzet Combustion Ion Chromatography voor de bepaling van halogenen en S in vaste stoffen – desk top studie*, VITO rapport 2012/MANT/R/78, december 2012.
- ³ Metrohm, <http://misp.metrohm.com/solids/combustionIC/index.html#>
- ⁴ N. Hayashi, *AQF analysis contains alkaline, alkaline earth metal – effect of improver*, Application note 001AQF, Mitshubishi Chemical Analytech.
- ⁵ C. Emmenegger, Metrohm Application Work AW IC CH6-1147-0220113, *Analysis of NCS DC 73349 bush branches and leaves using the nested method setup on the Metrohm Combustion IC*, February 2013.
- ⁶ J. Sheffer, Metrohm IC Application Work US6-182-062013, *Chlorine and Sulfur in Preserved Wood by Metrohm Combustion IC*, June 2013.