

Eindrapport

Desktop studie naar de geschiktheid van CMA/ISO analysemethoden voor toetsing van de end of waste criteria voor afgewerkte olie

C. Vanhoof en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van OVAM
2018/SCT/R/1587

Mei 2018



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 doel van deze desktop studie was na te gaan in hoeverre de huidige CMA methoden/ISO normen kunnen ingezet worden voor de bepaling van de milieutechnische parameters gedefinieerd in ISO 8217 en de bijkomende criteria “End of waste criteria voor afgewerkte olie”.

Het is niet evident om de gelijkwaardigheid van de verschillende methoden (ISO 8217 versus CMA) met elkaar aan te tonen omdat een groot aantal van de methoden beschreven in ISO 8217 Tabel 2 geen courante methoden zijn voor de OVAM erkende laboratoria en bijgevolg zijn hiervan ook geen experimentele data beschikbaar.

Voor de parameters gedefinieerd in de **end of waste criteria** (S, Cl, As, Cd, Cr, Cu, Co, Mn, Pb, Ni, Sn, V en PCB) zijn CMA methoden beschikbaar en toepasbaar:

- De parameters S en Cl worden vrijgezet na bomverbranding (CMA/2/III/D) gevolgd door een analytische bepaling (CMA/2/I/C). De methode CMA/2/III/D is nog van toepassing, maar dient geactualiseerd te worden. Opname van analysetechnieken zoals combustion – ionenchromatografie (C-IC) voor de bepaling van S en Cl, ICP-AES voor bepaling van S,... is wenselijk.
- De elementen worden ontsloten met een zuurmengsel van HNO₃/H₂O₂ in een microgolfoven conform CMA/2/III/F. De analytische bepaling kan uitgevoerd worden met ICP-AES (of een gelijkwaardige methode). Deze destructiemethode CMA/2/III/F zal gereviseerd worden op basis van de input van de erkende laboratoria en besproken worden op de werkgroep Anorganische Analyses. De normering van de verschillende elementen is momenteel gedefinieerd op basis van een somparameter. Voor de beoordeling van een afgewerkte olie zou het wenselijk zijn om een normering te hebben op parameterniveau. In het CMA/6/A zullen rapporteergrenzen per parameter worden opgenomen. Deze zullen in overleg met de erkende laboratoria worden gedefinieerd.
- De bepaling van de PCBs is beschreven in CMA/3/A.

De methoden en deels ook parameters gedefinieerd in **ISO 8217 Tabel 2** zijn sterk verschillend met de methoden opgenomen in CMA en de parameters vervat in parameterpakket *A.4 Verbranden*.

Volgende parameters zijn opgenomen in ISO 8217 Tabel 2, maar zijn niet opgenomen in het CMA: kinematic viscosity at 50 °C, density at 15 °C, CCAI (Calculated Carbon Aromaticity Index), hydrogen sulfide, acid number, total sediment aged, carbon residue: micro method, pour point (upper) and ash. De beschreven methoden in ISO 8217 voor deze parameters zijn geen standaard procedures/technieken bij de erkende laboratoria. Veel van deze parameters beoordelen de fysische eigenschappen van de afgewerkte olie en zijn weinig relevant voor de beoordeling van de milieutechnische eigenschappen.

Vergelijking van de methoden geeft aan dat enkel voor de bepaling van het vlampunt de methoden identiek zijn in CMA en ISO 8217. De methode zoals beschreven in ISO 2719 Procedure B is van toepassing en omvat een bepaling van het vlampunt van afvalolie in een gesloten vat met het toestel van Pensky-Martens. Voor de parameter zwavel wordt in ISO 8217 de EDXRF spectrometrie als referentiemethode gedefinieerd. Voor de metalen wordt als ontsluitingsmethode een verassing, fusion en digestie in wijnsteenzuur en HCl voorgeschreven als referentiemethode. Voor de bepaling van het watergehalte wordt de destillatiemethode gebruikt. Zowel de EDXRF methode en de ontsluitingsmethode voor bepaling van metalen, als de destillatiemethode voor bepaling van het watergehalte zijn geen courante technieken bij de erkende laboratoria en het is bijgevolg niet wenselijk om deze als referentiemethoden op te nemen in het CMA.

Voor de bepaling van de **calorische waarde en de berekening van de stookwaarde** is het aangewezen om een vaste factor te hanteren voor het H-gehalte. Er wordt voorgesteld om een waarde van 11.4% te weerhouden, overeenkomstig met de gemiddelde waarde voor halfzware stookolie. **CMA/2/II/A.5 zal worden aangevuld met vermelding van de vaste factor voor het H-gehalte van 11.4% voor de matrix olie.**

Aanvullend aan bovenstaande parameters is in het CMA voor de matrix olie (deel CMA/2/III) de **parameter 'sedimentbepaling'** opgenomen. Deze parameter heeft weinig relevantie en bijgevolg zal de methode CMA/2/III/A *Bepaling van sediment* geschrapt worden uit het CMA.

INHOUD

Samenvatting	I
Inhoud	III
HOOFDSTUK 1. Inleiding	1
HOOFDSTUK 2. Evaluatie analysemethoden voor toetsing van de end of waste criteria voor afgewerkte olie	2
2.1. <i>Wat is afgewerkte olie?</i>	2
2.2. <i>End of waste criteria voor afgewerkte olie (VITO studie 2010, D/2010/5024/14)</i>	2
2.3. <i>ISO 8217 Petroleum products – Fuels (class F) - Specifications of marine fuels</i>	4
2.4. <i>Beschrijving van de CMA methoden voor de analyse van olie</i>	13
2.5. <i>Bevraging bij de laboratoria</i>	15
2.6. <i>Bespreking</i>	17
HOOFDSTUK 3. Besluit	20
Literatuurlijst	22

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

De wetgeving laat momenteel het gebruik van afgewerkte olie als brandstof niet toe. Afgewerkte olie is anders van samenstelling dan de ruwe aardolie waaruit men brandstoffen maakt. Bovendien kan afgewerkte olie andere verontreinigende bestanddelen bevatten. Daarom is het logisch en wenselijk deze afgewerkte olie na opwerking en voor het gebruik als brandstof, op meer parameters te onderzoeken dan deze die vermeld worden in de productnormen voor vloeibare brandstoffen. Deze (Belgische) productnormen voor vloeibare brandstoffen (gasolie/dieselolie, stookolie, scheepsbrandstof, ...) zijn immers in eerste instantie bedoeld voor nieuwe (virgin) brandstoffen en zijn bovendien beperkt qua milieutechnische parameters. De samenstellingseisen van verschillende types (marine) brandstoffen zijn gedefinieerd in ISO 8217:2005 en omvatten o.a. totaal sediment gehalte, vlampunt, as gehalte, ...

In het OVAM rapport “End of waste criteria voor afgewerkte olie” (2010, D/2010/5024/14) werden bijkomende criteria bepaald voor de parameters S, Cl, As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Pb, Ni, Sn, V en PCB's waaraan opgewerkte afgewerkte olie moet voldoen voor gebruik als (product-)brandstof in de scheepvaart en de glastuinbouw.

OVAM is betrokken bij de kwaliteit van scheepsbrandstoffen en de mogelijkheid om bunkerolie (afvalstof) eventueel nog als blendmiddel te gebruiken. Hiervoor is ISO 8217:2012 van toepassing en wordt er getoetst aan residuele brandstof type RMG 180.

Het doel van deze desktop studie is na te gaan in hoeverre de huidige CMA methoden/ISO normen kunnen ingezet worden voor de bepaling van de milieutechnische parameters gedefinieerd in ISO 8217 en de bijkomende criteria “End of waste criteria voor afgewerkte olie”.

HOOFDSTUK 2. EVALUATIE ANALYSEMETHODEN VOOR TOETSING VAN DE END OF WASTE CRITERIA VOOR AFGEWERKTE OLIE

In dit hoofdstuk worden volgende items toegelicht:

- Wat is afgewerkte olie?
- Samenvatting van de VITO studie 2010, D/2010/5024/14, waarin de end of waste criteria voor afgewerkte olie worden beschreven
- Toelichting ISO 8217 Petroleum products – Fuels (class F) – Specifications of marine fuels; met een beschrijving van de referentiemethoden voor residuele marine brandstoffen
- Beschrijving van de CMA methoden voor de analyse van olie

2.1. WAT IS AFGEWERKTE OLIE?

In richtlijn 2008/98/EG wordt afgewerkte olie als volgt omschreven: alle soorten smeer- of industriële olie, op minerale basis, die ongeschikt zijn geworden voor het gebruik waarvoor zij oorspronkelijk waren bestemd, in het bijzonder afgewerkte olie van verbrandingsmotoren en transmissiesystemen, alsmede minerale olie voor machines, turbines en hydraulische systemen. In deze definitie worden synthetische afvaloliën, brandstofresten, met olie vervuilde gronden en balast waters uitgesloten.

In VLAREMA¹ (versie 23 februari 2017) wordt onder afgewerkte olie verstaan: alle soorten minerale, synthetische, plantaardige of dierlijke smeerolie of industriële olie die ongeschikt is geworden voor het gebruik waarvoor ze oorspronkelijk bestemd was, zoals gebruikte olie van verbrandingsmotoren en versnellingsbakken, alsook smeerolie, olie voor turbines en hydraulische oliën.

Deze definitie is ruimer dan de definitie gebruikt in richtlijn 2008/98/EG.

2.2. END OF WASTE CRITERIA VOOR AFGEWERKTE OLIE (VITO STUDIE 2010, D/2010/5024/14)

OVAM gaf in 2009 aan VITO de opdracht om end of waste criteria (einde afval criteria) op te stellen voor afgewerkte olie voor gebruik als brandstof met als beoogde toepassingsgebieden de scheepvaart en de glastuinbouw. Deze opdracht kaderde in een vraag van het kabinet van de Vlaamse minister van Leefmilieu. De studie trachtte antwoord te geven op volgende vraag: aan welke criteria moet afgewerkte olie voldoen om gebruikt te kunnen worden als brandstof zonder een hogere impact op milieu en gezondheid te veroorzaken dan de traditioneel gebruikte brandstoffen in de onderzochte sectoren. Het resultaat is beschreven in het rapport *End of waste criteria voor afgewerkte olie*².

De samenvatting van dit rapport is integraal overgenomen in deze studie:

De wetgeving laat momenteel het gebruik van (opgewerkte) afgewerkte olie als brandstof niet toe. Afgewerkte olie is anders van samenstelling dan de ruwe aardolie waaruit men brandstoffen maakt. Bovendien kan afgewerkte olie andere verontreinigende bestanddelen bevatten. Daarom is het logisch en wenselijk deze opgewerkte afgewerkte olie, bij gebruik als brandstof, op meer parameters te onderzoeken dan deze die vermeld worden in de productnormen voor vloeibare brandstoffen. Deze (Belgische) productnormen voor vloeibare

brandstoffen (gasolie/dieselolie, stookolie, scheepsbrandstof, ...) zijn immers in eerste instantie bedoeld voor nieuwe (virgin) brandstoffen en zijn bovendien beperkt qua milieutechnische parameters.

Daarom werden volgende end of waste criteria bepaald waaraan herwerkte afgewerkte olie moet voldoen voor gebruik als (product-)brandstof in de scheepvaart en de glastuinbouw:

- 1) de afgewerkte olie die als input wordt gebruikt voor de productie van brandstof moet voldoen aan volgende criteria :
 - a) enkel afgewerkte olie (zoals omschreven in de milieubeleidsovereenkomst (MBO) voor afgewerkte olie) komt in aanmerking;
 - b) het PCB gehalte moet lager zijn dan 50 ppm;
 - c) Indien de uitbater van een installatie kan aantonen dat een andere input dan smeerolie in overeenstemming is met de samenstelling van afgewerkte smeerolie (zoals weergegeven in Tabel 1 van deze studie) kan ook deze input worden toegestaan.
- 2) het opwerkingsproces dat gebruikt wordt om van afgewerkte olie een brandstof te maken moet minstens volgende 3 onderdelen omvatten :
 - a) zeeffase (of filtratie): nodig om het grootste gedeelte van de vaste stoffen uit de afgewerkte olie te verwijderen;
 - b) ontwatering: om het aanwezige water terug te reduceren tot een aanvaardbaar niveau voor verdere verwerking in de installatie;
 - c) destillatie: om de bitumineuze fractie (ketenlengte > C20) af te scheiden van de brandstoffractie (ketenlengte C8 – C20).
- 3) **het eindproduct moet minstens aan volgende samenstellingseisen voldoen:**
 - a) **S-gehalte < 1,0 m%;**
 - b) **Cl-gehalte < 250 ppm;**
 - c) **Σ (As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Pb, Ni, Sn, V) < 25 ppm;**
 - d) **PCB < 1 ppm.**
- 4) Deze voorgestelde samenstellingseisen betreffen absolute maxima. Indien lagere gehalten gehaald kunnen worden, met name voor zwavel, kan dit invloed hebben op de (in volgende paragraaf voorgestelde) toepassingsmogelijkheden.
- 5) De toepassingsmogelijkheden van de geproduceerde brandstof, na te hebben voldaan aan criteria 1 tot 3, worden beperkt:
 - a) In de glastuinbouw:
 - i. Gebruik als brandstof ter vervanging van zware stookolie.
 - ii. Indien het S-gehalte van opgewerkte afgewerkte olie gereduceerd kan worden tot 0,1% kan deze brandstof gebruikt worden ter vervanging van gasolie/dieselolie.
 - b) In de binnenvaart
 - i. kan opgewerkte afgewerkte olie gebruikt worden als blendmiddel om de viscositeit van de gebruikte brandstoffen te verlagen. (In de scheepvaart is het gebruik van blendmiddelen in brandstoffen een gangbare praktijk om de gewenste specificaties te bekomen). Opgewerkte afgewerkte olie kan niet gebruikt worden ter vervanging van gasolie als brandstof omwille van het hoge zwavelgehalte.
 - ii. Wanneer het S-gehalte van opgewerkte afgewerkte olie gereduceerd kan worden tot maximum 0,1% kan deze brandstof gebruikt worden in de binnenvaart.
 - c) In de zeescheepvaart

- i. kan opgewerkte afgewerkte olie gebruikt worden ter vervanging van destillatie marine brandstoffen of
- ii. als blendmiddel om de gewenste kwaliteit residu marine brandstof te bekomen

Deze voorwaarden komen bovenop reeds bestaande productnormen en grenswaarden die van kracht zijn.

In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de toepassingsmogelijkheden van opgewerkte afgewerkte olie met bijhorende samenstellingsvoorwaarden zoals bepaald in voorliggende studie.

		S- gehalte	Cl- gehalte	\sum (As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Pb, Ni, Sn, V)	PCB- gehalte
toepassingsgebied	type	%	ppm		
glastuinbouw	zware stookolie	1	<250	<25	< 1
	gasolie/dieselolie	0,1			
binnenvaart	blendmiddel	1			
	gasolie/dieselolie	0,1			
zeescheepvaart	blendmiddel	1			
	destillatie marine brandstof	1			

In voorliggende studie werd uitgegaan van een beperkt toepassingsgebied voor opgewerkte afgewerkte olie. Dit wil echter niet zeggen dat het uiteindelijke gebruik van opgewerkte afgewerkte olie beperkt moet worden tot het onderzochte toepassingsgebied. Uit de studie is gebleken dat het mogelijke gebruik van opgewerkte afgewerkte olie die voldoet aan de voorgestelde end of waste criteria, niet bepaald wordt door de sector die deze brandstof wil gebruiken. De mogelijke toepassing wordt bepaald door de productnormering voor het product dat vervangen zal worden door de opgewerkte afgewerkte olie. Indien opgewerkte afgewerkte olie voldoet aan de end of waste criteria die worden voorgesteld betreffende de input, het opwerkingsproces en het eindproduct en bovendien voldoet aan de productnormering van het te vervangen product, kan het toepassingsgebied worden uitgebreid.

In de vermelde studie werden volgende parameters gedefinieerd voor aftoetsen van de samenstellingsvoorwaarden van het eindproduct:

- S en Cl
- As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Pb, Ni, Sn en V
- PCB

In de vermelde studie wordt eveneens verwezen naar ISO 8217 *Petroleum Products – Fuels (class F) – Specifications of marine fuels* (2012) voor het beschrijven van de specificaties van de residuele marine brandstoffen.

2.3. ISO 8217 PETROLEUM PRODUCTS – FUELS (CLASS F) - SPECIFICATIONS OF MARINE FUELS

ISO 8217 *Petroleum Products – Fuels (class F) – Specifications of marine fuels* (2012) werd ontwikkeld binnen Technical Committee ISO/TC 25 *Petroleum products and lubricants*,

Subcommittee SC4 *Classifications and specifications*. Deze Internationale Standaard specificeert de eisen voor petroleumbrandstoffen voor gebruik in marine dieselmotoren en ketels, voorafgaand aan de juiste behandeling voor gebruik. De specificaties voor brandstoffen in deze Internationale Standaard kunnen ook van toepassing zijn op brandstoffen voor stationaire dieselmotoren van hetzelfde of soortgelijk merk en type als die welke gebruikt worden voor marine doeleinden.

In tabel 2 (Residual marine fuels) van deze normmethode zijn de parameters en de limieten beschreven aan de welke de brandstof moet voldoen, wanneer de beschreven methoden worden toegepast.

Bij de residu brandstoffen worden internationaal 15 verschillende kwaliteiten voor gebruik in de scheepvaart onderscheiden. Deze worden aangeduid door gebruik te maken van de letters A tot H, K en L. Deze letters worden gevolgd door een getal dat de maximale viscositeit van de brandstof weergeeft in centistokes (cSt = mm²/s). (US EPA, 1999). Deze viscositeit wordt afhankelijk van de bron gegeven bij 50°C of 100°C. In Tabel 1 refereert het cijfer naar de viscositeit bij 50°C.

In Tabel 1 is een overzicht gegeven van de parameters en bijhorende analysemethoden voor de residu marine brandstoffen. De methoden die vet gemarkeerd zijn, zijn de referentiemethoden.

Tabel 1 Parameters en methoden beschreven in tabel 2 van ISO 8217

Parameter	Eenheid	Max. limiet RMG 180	Test methode - referentie
Kinematic viscosity at 50 °C	mm ² /S	180	ISO 3104
Density at 15 °C	kg/m ³	991.0	ISO 3675 or ISO 12185
CCAI (Calculated Carbon Aromaticity Index)	-	870	Berekend uit de densiteit en de viscositeit
Sulfur	mass%	Statutory requirements	ISO 8754 ISO 14596
Flash point	°C	60.0	ISO 2719, procedure B
Hydrogen sulfide	mg/kg	2.00	IP 570, procedure A (with Vapor Phase Processor)
Acid number	mg KOH/g	2.5	ASTM D664
Total sediment aged	mass %	0.10	ISO 10307-2 – accelerated total sediment (TSA) or potential total sediment (TSP)
Carbon residue: micro method	mass %	18.00	ISO 10370
Pour point (upper) Winter and summer quality	°C	30	ISO 3016
Water	volume %	0.50	ISO 3733
Ash	mass %	0.100	ISO 6245
Vanadium	mg/kg	350	IP 501 IP 470 ISO 14597
Sodium	mg/kg	100	IP 501 IP 470
Aluminium plus silicon	mg/kg	60	IP 501 IP 470 ISO 10478
Used lubricating oils (ULO):	mg/kg		IP 501

Parameter	Eenheid	Max. limiet RMG 180	Test methode - referentie
- Calcium and zinc; or - Calcium and phosphorous			IP 470 IP 500

*methoden in vetgedrukt zijn de referentiemethode

De beschreven testmethoden zijn Internationale ISO normen, IP Test methoden welke ontwikkeld en gepubliceerd zijn door het Energy Institute (London UK) en ASTM normen.

Hieronder wordt een overzicht gegeven van de verschillende referentiemethode met een korte beschrijving van het toepassingsgebied zoals beschreven in de betreffende methode.

ISO 3104:1994 Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity

This International Standard specifies a procedure for the determination of the kinematic viscosity, ν , of liquid petroleum products, both transparent and opaque, by measuring the time for a volume of liquid to flow under gravity through a calibrated glass capillary viscometer. The dynamic viscosity, η , can be obtained by multiplying the measured kinematic viscosity by the density, ρ , of the liquid.

ISO 3675:1998 Crude petroleum and liquid petroleum products - Laboratory determination of density - Hydrometer method

This International Standard specifies a method for the laboratory determination, using a glass hydrometer, of the density at 15°C of crude petroleum, liquid petroleum products, and mixtures of petroleum and non-petroleum products normally handled as liquids and having a Reid vapour pressure (RVP) of 100 kPa or less.

This International Standard is suitable for determining the density of mobile transparent liquids. It can also be used for viscous liquids by carrying out the determinations at temperatures above ambient using a suitable liquid bath for temperature control. It can also be used for opaque liquids by reading the hydrometer scale where the top of the meniscus meets the stem of the hydrometer and applying a correction from table 1 (see 11.2).

Since hydrometers are calibrated to read correctly at the specified temperature, scale readings made at other temperatures are only hydrometer readings and not values of density at these other temperatures.

ISO 12185:1996 Crude petroleum and petroleum products - Determination of density - Oscillating U-tube method

This International Standard specifies a method for the determination, using an oscillating U-tube density meter, of the density of crude petroleum and related products within the range 600 kg/m³ to 1100 kg/m³ which can be handled as single-phase liquids at the test temperature and pressure.

This International Standard is applicable to liquids of any vapour pressure as long as suitable precautions are taken to ensure that they remain in single phase with no loss of light ends and subsequent changes in composition and density during both the sample handling and the density determination.

ISO 8754:2003 Petroleum products - Determination of sulfur content - Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

This International Standard specifies a method for the determination of the sulfur content of petroleum products, such as naphthas, unleaded motor gasolines, middle distillates, residual fuel oils, base lubricating oils and components. The method is applicable to products having sulfur contents in the range 0,03 % (m/m) to 5,00 % (m/m).

NOTE For the purposes of this International Standard, the term "% (m/m)" is used to represent the mass fraction of a material.

Heavy metal additives, such as lead alkyls, may interfere with the determination. Elements such as silicon, phosphorus, calcium, oxygen, potassium, zinc, molybdenum, barium and halogens interfere, if present in concentrations of more than a few hundred milligrams per kilogram. Some modern instruments allow the analyst to compensate for matrix and spectral interferences by spectra deconvolution and inter-element correction by multiple regression.

For samples varying in composition of aromatic hydrocarbons and paraffinic hydrocarbons, the ratio of carbon to hydrocarbon in a sample (C/H ratio) may also interfere with the determination, when the ratio of the sample differs by one or more from that of the reference materials from which the calibration is obtained.

ISO 14596:2007 Petroleum products - Determination of sulfur content - Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

This International Standard specifies a method for the determination of the sulfur content of liquid petroleum products, additives for petroleum products, and semi-solid and solid petroleum products that are either liquefied by moderate heating or soluble in organic solvents (see 4.1) of negligible or accurately known sulfur content. The method is applicable to products or additives having sulfur contents in the range 0,001 % (m/m) to 2,50 % (m/m); higher contents can be determined by appropriate dilution. Other elements do not interfere at concentrations anticipated in the materials subject to this analysis.

NOTE For the purposes of this International Standard, the term "% (m/m)" is used to represent the mass fraction of a material.

High concentrations of phosphorus or chlorine [typically above 3 % (m/m)] can cause bias in the sulfur result by absorbing Zr-L α and S-K α to different extents. It is necessary in these cases to carry out studies to determine whether this potential interference is significant.

When larger amounts of molybdenum are present (typically above 50 mg/kg to 100 mg/kg), increased background radiation and spectral overlap with the sulfur signal can occur. It is necessary in these cases to inspect the relevant spectral regions, for example, to investigate the significance of this potential source of bias.

ISO 2719:2016 Determination of flash point - Pensky-Martens closed cup method

This International Standard describes three procedures, A, B and C, using the Pensky-Martens closed cup tester, for determining the flash point of combustible liquids, liquids with suspended solids, liquids that tend to form a surface film under the test conditions, biodiesel and other liquids in the temperature range of 40 °C to 370 °C.

CAUTION For certain mixtures no flash point, as defined, is observed; instead a significant enlargement of the test flame (not halo effect) and a change in colour of the test flame from blue to yellowish-orange can occur. Continued heating can result in significant burning of vapours outside the test cup, and can be a potential fire hazard.

NOTE 1 Although, technically, kerosene with a flash point above 40 °C can be tested using this International Standard, it is standard practice to test kerosene according to ISO 13736. Similarly, lubricating oils are normally tested according to ISO 2592.

Procedure A is applicable to distillate fuels (diesel, biodiesel blends, heating oil and turbine fuels), new and in-use lubricating oils, paints and varnishes, and other homogeneous liquids not included in the scope of Procedures B or C.

Procedure B is applicable to residual fuel oils, cutback residua, used lubricating oils, mixtures of liquids with solids, liquids that tend to form a surface film under test conditions or are of such kinematic viscosity that they are not uniformly heated under the stirring and heating conditions of Procedure A.

Procedure C is applicable to fatty acid methyl esters (FAME) as specified in specifications such as EN 14214 or ASTM D6751.

This International Standard is not applicable to water-borne paints and varnishes.

NOTE 2 Water-borne paints and varnishes can be tested using ISO 3679. Liquids containing traces of highly volatile materials can be tested using ISO 1523 or ISO 3679.

ISO 10307-2:2009 Petroleum products - Total sediment in residual fuel oils - Part 2: Determination using standard procedures for ageing

This part of ISO 10307 specifies two procedures — A (thermal) and B (chemical) — for the accelerated ageing of residual fuel oils. When combined with the hot filtration method specified in ISO 10307-1, these procedures permit the prediction of fuel oil stability, as affected by sedimentation, during storage and handling of the fuel oils.

NOTE For the purposes of this International Standard, the terms “% (m/m)” and “% (v/v)” are used to represent mass and volume fractions of a material, respectively. These expressions are deprecated under the International System and according to ISO 31-0, Quantities and units — Part 0: General principles, which specifies that mass and volume fractions be expressed as “mass fraction of xx %” (symbol ω) and “volume fraction of xx %” (symbol ϕ).

ISO 10370: 2014 Petroleum products - Determination of carbon residue - Micro method

This International Standard specifies a method for the determination of the amount of carbon residue, in the range 0,10 % (m/m) to 30,0 % (m/m), left after evaporation and pyrolysis of petroleum products under specified conditions.

NOTE 1 The carbon residue value serves as an approximation of the tendency of petroleum products to form carbonaceous deposits under similar degradation conditions, and may be useful in the assessment of relative carbon-forming tendencies of products within the same class. In this case, care should be taken in the interpretation of results.

For products which yield a residue in excess of 0,10 % (m/m), the test results are equivalent to those obtained by the Conradson carbon residue test (see ISO 6615) in the range of 0,10 (m/m) to 25,0 (m/m) (for details see Annex A).

This International Standard is also applicable to petroleum products which consist essentially of distillate material, and which may yield a carbon residue below 0,10 % (m/m). On such materials, a 10 % (V/V) distillation residue is prepared by the procedure described in 7.3.1 and 7.3.2 before analysis.

Both ash-forming constituents, as defined by ISO 6245, and non-volatile additives present in the sample add to the carbon residue value and are included in the total value reported.

NOTE 2 The presence of organic nitrates incorporated in certain distillate fuels will yield abnormally high values for the carbon residue. The presence of alkyl nitrate in the fuel may be detected by ISO 13759.

A weighed aliquot of the oil sample is placed in a glass vial and heated to 500°C under an inert (nitrogen) gas stream in a controlled manner for a specific time. Volatiles formed during the reactions are swept away by the inert gas. The carbonaceous residue remaining is weighed.

ISO 3016:1994 Petroleum products - Determination of pour point

This International Standard specifies a method for the determination of the pour point of petroleum products. A separate procedure suitable for the determination of the lower pour point of fuel oils, heavy lubricant base stock, and products containing residual fuel components is also described.

NOTE 1 A method for the pour point of crude oils is under development. The pour point of crude oils may be determined by the general procedure described in this International Standard, but some crude oils may need a modified pretreatment to avoid the loss of volatile material. The precision in this International Standard was derived on a sample matrix that did not include crude oils.

After preliminary heating, the sample is cooled at a specific rate and examined at intervals of 3°C for flow characteristics. The lowest temperature at which movement of the sample is observed is recorded as the pour point.

ISO 3733: 1999 Petroleum products and bituminous materials - Determination of water - Distillation method

This International Standard specifies a method for determination of water up to 25 % in petroleum products, bitumens, tars and products derived from these materials, excluding emulsions, by the distillation method. The specific products considered during the development of this test method are listed in Table 3.

This International Standard may be used to determine water content in excess of 25 %. However, no precision data has been determined at levels greater than 25 %. Volatile water-soluble material, if present, is measured as water.

NOTE 1 A knowledge of the water content of petroleum products is important in the refining, purchase, sale and transfer of products.

NOTE 2 The amount of water determined by this method can be used to correct the volume involved in the custody transfer of product.

The test material is heated under reflux with a water-immiscible solvent, which co-distills with the water in the sample. Condensed solvent and water are continuously separated in a trap, the water settling in the graduated section of the trap and the solvent returning to the still.

ISO 6245:2001 Petroleum products - Determination of ash

This International Standard specifies a method for the determination of the ash content of petroleum products, such as distillate and residual fuel oils, crude petroleum, lubricating oils, waxes and other petroleum products, in which any ash-forming constituents present are normally considered to be undesirable impurities or contaminants. Ash can result from oil-soluble or water-soluble metallic compounds or from extraneous solids such as dirt and rust.

The method is applicable to products having ash contents in the range 0,001 % (m/m) to 0,180 % (m/m), but does not apply to products which contain ash-forming additives, including certain phosphorus compounds. The analysis of unused or used lubricating oils containing additives, used engine crankcase oils, lubricating oils containing lead, or certain non-hydrocarbon diesel fuels, should be determined using ISO 39871), which includes a step to produce sulfated ash of higher melting point.

NOTE 1 For the purposes of this International Standard, the term “% (m/m)” is used to represent the mass fraction of a material.

NOTE 2 With certain types of samples, the test results may not account quantitatively for all the metal compounds capable of forming an ash. Some unused lubricating oils and distillate fuel oils contain metal inorganic additives of low molecular mass (e.g. sodium, potassium), where the metal oxide may sublime below the temperatures specified in this International Standard.

A test portion contained in a suitable vessel is ignited and allowed to burn until only ash and carbon remain. The carbonaceous residue is reduced to an ash by heating in a muffle furnace at 775°C, allowed to cool and weighed.

ISO 14597:1997 Petroleum products - Determination of vanadium and nickel content - Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

This International Standard specifies a method for the determination of vanadium and nickel in liquid petroleum products. It may also be applied to semi-solid and solid petroleum products that are either liquefied by moderate heating or completely soluble in the specified organic solvent mixture. The method is applicable to products having vanadium contents in the range 5 mg/kg to 1000 mg/kg, and nickel contents in the range 5 mg/kg to 100 mg/kg, although precision data have only been determined up to 100 mg/kg for vanadium and 60 mg/kg for nickel; higher contents may be determined by appropriate dilution.

Barium at concentrations above approximately 300 mg/kg interferes with the determination of vanadium, and iron at concentrations above approximately 500 mg/kg interferes with the determination of nickel. Other elements at concentrations above approximately 500 mg/kg may affect precision and accuracy due to spectral line overlap or absorption.

ISO 10478: 1994 Petroleum products - Determination of aluminium and silicon in fuel oils - Inductively coupled plasma emission and atomic absorption spectroscopy methods

This International Standard specifies a method for determining the aluminium and silicon contents of fuel oils at concentrations between 5 mg/kg and 150 mg/kg for aluminium and 10 mg/kg and 250 mg/kg for silicon using inductively coupled plasma emission and atomic absorption spectroscopy.

IP 570: 2016 Determination of hydrogen sulfide in fuel oils — Rapid liquid phase extraction method

This document specifies procedures for the determination of the hydrogen sulfide (H₂S) content of fuel oils including marine residual fuels, distillates and petroleum blend stocks with viscosities up to 3 000 mm²s⁻¹ at 50 °C as measured in the liquid phase. The method covers two procedures (A and B) and the relevant apparatus.

NOTE 1 This standard is suitable for materials with a viscosity of over 3 000 mm²s⁻¹ at 50 °C, (see 7.2.1), but the precision can be affected.

NOTE 2 For the purposes of this standard, the terms “% (m/m)” and “% (V/V)” are used to represent respectively the mass fraction and the volume fraction.

NOTE 3 Some samples can give elevated hydrogen sulfide readings, when measured by procedure B, if they contain interfering compounds such as thiols or alkyl sulfides with a concentration above approximately 5 mg/kg. Elevated readings, as mentioned, are eliminated by following Procedure A.

NOTE 4 Samples containing FAME do not affect the measurement of hydrogen sulfide by this test method.

NOTE 5 A procedure for measuring the amount of hydrogen sulfide in crude oil can be found in Appendix B. Full precision for Appendix B has not yet been determined.

IP 570 procedure A omschrijft een Vapour Phase Processor toestel dat toelaat om H₂S te monitoren in residu brandstoffen.

IP 501:2005 Determination of aluminium, silicon, vanadium, nickel, iron, sodium, calcium, zinc and phosphorous in residual fuel oil by ashing, fusion and inductively coupled plasma emission spectrometry

This standard specifies a procedure for the determination of aluminium, silicon, vanadium nickel, iron, sodium, calcium, zinc and phosphorous in residual fuel oils at levels detailed in the table below, by inductively coupled plasma emission spectrometry.

Element	Range (mg/kg)
Aluminium	5 to 150
Silicon	10 to 250
Sodium	1 to 100
Vanadium	1 to 400
Nickel	1 to 100
Iron	2 to 60
Calcium	3 to 100
Zinc	1 to 70
Phosphorus	1 to 60

Fuel oils with sulfur contents greater than 0,3 % m/m do not require an ashing aid. The precision data is based on fuel oils with sulfur contents greater than 0,3 % m/m.

Aluminium and silicon are normally found in association with each other in residual fuels, and may be specified, separately or in combination, as an estimate of catalyst fines content.

A weighed test portion, is ignited and burnt, and the residual carbon removed by heating in a muffle furnace. The residue is fused with a dilithium tetraborate/lithium fluoride flux and the

fused mixture digested in a solution of tartaric acid and hydrochloric acid. After dilution with water, the solution is measured with ICP-OES.

IP 470:2005 Determination of aluminium, silicon, vanadium, nickel, iron, calcium, zinc and sodium in residual fuel oil by ashing, fusion and atomic absorption spectrometry

This standard specifies a procedure for the determination of aluminium, silicon, vanadium, nickel, iron, calcium, zinc and sodium in residual fuel oils, at levels detailed in the table below, by atomic absorption spectrometry.

Element	Range (mg/kg)
Aluminium	5 to 150
Silicon	10 to 250
Sodium	1 to 100
Vanadium	1 to 400
Nickel	1 to 100
Iron	2 to 60
Calcium	3 to 100
Zinc	1 to 70

Aluminium and silicon are normally found in association with each other in residual fuels, and may be specified, separately or in combination, as an estimate of catalyst fines content.

IP 500: 2003 Determination of the phosphorus content of residual fuels by ultra-violet spectrometry

This standard specifies a method for the determination of the phosphorus content of residual fuel oils by ashing, fusion and reaction to form molybdenum blue, the intensity of which is measured by ultra-violet spectrometry. It is applicable to phosphorus contents in the range 0,2 mg/kg to 40 mg/kg, and in combination with other analyses, may give an indication of the presence of ash-containing lubricating oil in the fuel.

ASTM D664-04 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration

1.1 This test method covers procedures for the determination of acidic constituents in petroleum products and lubricants soluble or nearly soluble in mixtures of toluene and propan-2-ol (Note 1). It is applicable for the determination of acids whose dissociation constants in water are larger than 10^{-9} ; extremely weak acids whose dissociation constants are smaller than 10^{-9} do not interfere. Salts react if their hydrolysis constants are larger than 10^{-9} .

Note 1—In new and used oils, the constituents that may be considered to have acidic characteristics include organic and inorganic acids, esters, phenolic compounds, lactones, resins, salts of heavy metals, salts of ammonia and other weak bases, acid salts of polybasic acids, and addition agents such as inhibitors and detergents.

1.2 The test method may be used to indicate relative changes that occur in an oil during use under oxidizing conditions regardless of the color or other properties of the resulting oil. Although the titration is made under definite equilibrium conditions, the test method is not intended to measure an absolute acidic property that can be used to predict performance of an oil under service conditions. No general relationship between bearing corrosion and acid number is known.

Note 2—The acid number obtained by this standard may or may not be numerically the same as that obtained in accordance with Test Methods D974 and D3339.

The sample is dissolved in a mixture of toluene and propan-2-ol containing a small amount of water and titrated potentiometrically with alcoholic potassium hydroxide using a glass indicating electrode and a reference electrode or a combination electrode. The meter readings are plotted manually or automatically against the respective volumes of titrating solution and the end points are taken only at well-defined inflections in the resulting curve. When no definite inflections are obtained and for used oils, end points are taken at meter readings corresponding to those found on aqueous acidic and basic buffer solutions.

2.4. BESCHRIJVING VAN DE CMA METHODEN VOOR DE ANALYSE VAN OLIE

Volgende methoden zijn opgenomen in het Compendium voor Monsterneming en Analyse (CMA) voor het analyseren van oliemonsters.

CMA/2/III/A Sedimentgehalte (versie 12/2005)

De beschreven methode laat de bepaling toe van het sedimentgehalte in afgewerkte olie door extractie met toluen.

Referenties:

- NBN EN ISO 3735 (1999) : Ruwe aardolie en vloeibare brandstoffen – Bepaling van het bezinksel – Extractiemethode.
- ASTM D473-81 (Reapproved 1995): Standard Test Method for Sediment in Crude Oils and Fuel Oils by the Extraction Method

CMA/2/III/C Vlampunt (versie 06/2012)

De methode is toepasbaar voor het bepalen van het vlampunt van afvalolie in een gesloten vat met het toestel van Pensky - Martens. De methode wordt gebruikt om de verontreiniging van olie door (kleine hoeveelheden) vluchtige producten in te schatten. De methode is toepasbaar voor vloeistoffen met een vlampunt boven 40°C.

De methode zoals beschreven in ISO 2719:2002 is van toepassing mits onderstaande aanpassingen:

- De vlampuntsanalyse op afvalolie wordt uitgevoerd gebruikmakend van procedure B (paragraaf 10.3 van ISO 2719).
- Indien het vlampunt bij 97°C nog niet is bereikt wordt de analyse afgebroken en wordt als resultaat van de analyse > 97°C gerapporteerd.

Referenties

- ISO 2719:2002 Determination of flash point – Pensky-Martens closed cup method

CMA/2/III/D Halogenen en zwavel (versie 01/2006)

Zuurstofverbranding in een gesloten bom kan toegepast worden om oliemonsters te destrueren en zwavel en halogenen in oplossing te brengen. Andere gelijkwaardige destructietechnieken zijn zoals microgolf zuurdestructie, wickbold voor fluor en hoge druk verasser voor chloor en zwavel kunnen toegepast worden indien aangetoond kan worden dat ze gelijkwaardig zijn. De methode met bomverbranding is de referentiemethode voor de bepaling van zwavel en halogenen in oliemonsters.

Referenties:

- prEN 14582 : 2002 Characterization of waste – Halogen and sulphur – Oxygen combustion in closed systems and determination methods.

- [Vito rapport 2004/MIM/R/07: Bepaling van halogenen en zwavel in vaste stoffen, C. Vanhoof, Groep AN, V. Corthouts en K. Tirez.](#)
- CMA/2/II/B.2 Bepaling van zwavel en halogenen door zuurstofverbranding in gesloten bom.

Nvdr: Normmethode prEN 14582:2002 dient te worden geactualiseerd. Huidige normmethode is NBN EN 14582:2016.

CMA/III/E Watergehalte (volgens Karl Fisher) (versie 12/1991)

De beschreven methode is toepasbaar voor het bepalen van het watergehalte in afvalolie. De ondergrens van het concentratiebereik bedraagt 0,05 m %.

Referentie:

- Water Determination by Karl Fischer Titration, Theory and Application, G. Wieland, GIT Verlag, Darmstadt, 1987

CMA/III/F Ontsluutingsmethode voor olie

Voor de bepaling van het 'totale' metaalgehalte in olie wordt een destructie- of 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 alternatieve meetmethoden. Methode omvat een HNO₃/H₂O₂ digestie met microgolfoven.

Geen referenties.

CMA/3/A Polychloorbifenylen in oliën (versie 11/2016)

Deze methode beschrijft de PCB-bepaling in oliën met electronenvangstdetectie (ECD) conform NBN-EN-12766-1. Voor laboratoria die massaspectrometrische detectie wensen te gebruiken is een variant opgenomen, afgeleid van DIN 38407-3 (2000).

De hieronder beschreven methode wordt gebruikt voor de bepaling van volgende verbindingen in olie:

- 2,4,4'-trichloorbifenyl (PCB 28)
- 2,2',5,5'-tetrachloorbifenyl (PCB 52)
- 2,2',4,5,5'-pentachloorbifenyl (PCB 101)
- 2,3',4,4',5-pentachloorbifenyl (PCB 118)
- 2,2',3,4,4',5'-hexachloorbifenyl (PCB 138)
- 2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenyl (PCB 153)
- 2,2',3,4,4',5,5'-heptachloorbifenyl (PCB 180)

De bepaling van het PCB-gehalte in aardolieproducten en afgewerkte olie, uitgezonderd de isolerende vloeistoffen, geschiedt via de normmethoden EN 12766-1 en prEN 12766-2, deze methoden zijn opgenomen in de voorliggende procedure CMA/3/A.

Het totaal PCB-gehalte in aardolieproducten en afgewerkte olie, uitgezonderd de isolerende vloeistoffen, wordt gedefinieerd als 5 maal de som van de gehalten van PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 en PCB-180 (6 congenere). In praktijk worden 7 congenere (incl. PCB-118) gemeten.

Aardolieproducten en afgewerkte olie zijn PCB-houdend indien het voornoemde totaal PCBgehalte hoger is dan de grenswaarde van 50 mg/kg, zoals opgenomen in de Europese Richtlijn 96/59/EG en de daaruit omgezette Vlaamse wetgeving.

Referenties:

- NBN EN 12766-1:2000 Aardolieproducten en gebruikte oliën - Bepaling van PCB's en verwante producten - Deel 1 : Scheiding en bepaling van geselecteerde PCB-congeneren met gaschromatografie (GC) met gebruik van een elektronen-invangdetector (ECD)
- NBN EN 12766-2:2001 Aardolieproducten en gebruikte oliën - Bepaling van PCB's en verwante producten - Deel 2 : Berekening van het gehalte aan polychloorbifenylen (PCB's)

CMA/3/N Extraheerbare organische halogeenverbindingen in vaste en pasteuze stoffen en olie (versie 11/2016)

De onderstaande procedure beschrijft een werkwijze voor de bepaling van het halogeengehalte afkomstig van met aceton/hexaan extraheerbare organohalogeenverbindingen (EOX) in bodem, sediment, vaste afvalstoffen, olie, slib en bodemverbeterende middelen, waarbij X staat voor de halogenen chloor, broom en jood.

Referentie:

- NEN 5735, Bodem, Bepaling van het halogeengehalte afkomstig van niet-vluchtige met aceton en petroleumether extraheerbare organohalogeenverbindingen, EOX, 1999.

2.5. BEVRAGING BIJ DE LABORATORIA

Bij de erkende laboratoria (pakket A.4 Verbranden) werd navraag gedaan over het aantal olie analyses die werden uitgevoerd in het afgelopen jaar en de bijhorende analysemethoden. Er werd ook geïnformeerd of er nood is aan bijsturing.

Inhoud email naar de erkende laboratoria:

Voor de matrix olie zijn momenteel in het erkenningspakket A.4 Verbranden volgende parameters opgenomen:

- Droogrest/watergehalte
- Vlampunt
- Calorische waarde
- Cl, F, S
- Metalen (cadmium, thallium, kwik, antimoon, arseen, lood, chroom, kobalt, koper, mangaan, nikkel, vanadium en tin)
- EOX
- PCB

Graag hadden we een antwoord ontvangen op volgende vragen:

- *Indicatie van het aantal analyseaanvragen voor de matrix olie binnen uw laboratorium (sinds 1/1/2016).*
- *Welke parameters worden aangevraagd (is de bovenstaande lijst relevant?).*
- *Welke methoden worden voor de aangevraagde parameters gebruikt?*
- *Dienen de huidige CMA methoden voor olie geactualiseerd te worden? Indien ja, welke?*

Bijkomend nog een praktische vraag ivm stookwaarde van olie:

Voor de berekening van de stookwaarde voor vaste afvalstoffen bestaat een vereenvoudigde formule. Voor het waterstofgehalte wordt een vaste factor van 7.0 % ds gehanteerd.

Er werd gevraagd of deze factor ook voor olie mag gebruikt worden?

Werden er binnen jullie laboratoria reeds metingen uitgevoerd van het H-gehalte met een element analyser?

Antwoord labo 1

Het aantal analyseaanvragen voor de matrix olie ligt tussen de 10 en 20 op jaarbasis. Ongeveer de helft omvat afvaloliemonsters. Qua parameters worden EOX, PCB, halogenen, calorische waarde, vlampunt en watergehalte het meest aangevraagd. Metalen op olie wordt sporadisch aangevraagd. Op oliemonsters worden voor bovenvermelde parameters de CMA methoden gehanteerd.

In ons laboratorium wordt op olie monsters geen H₂ gehalte bepaald bij de bepaling van stookwaarde. We zouden wel graag zien dat voor olie in navolging van vaste afvalstoffen een vereenvoudigde formule gaat gelden voor de bepaling van stookwaarde. Voor gering aantal monsters wordt het anders nog onaantrekkelijker om dit type analyses uit te blijven voeren.

Een vereenvoudigde norm voor stookwaarde zou wat ons betreft bekeken mogen worden en voor wat betreft de analyse van totaal halogenen is de tijd wellicht rijp om CIC (Combustion-ionenchromatografie) op te nemen in het CMA als alternatief voor bomverbranding.

Antwoord labo 2

Welke parameters worden aangevraagd (is de bovenstaande lijst relevant?).

- Vlampunt: 7
- Metalen: 2 – kwik: 1
- PCB: 16
- EOX: laatste 5 jaar: 0

Welke methoden worden voor de aangevraagde parameters gebruikt?

- CMA/2/III/C (vlampunt)
- CMA/2/III/F (ontsluiting), metingen CMA/2/B.1 (metalen) en CMA/2/B.3 (Hg)
- CMA : CMA/3/A (PCB's)
- CMA/3/N (EOX)

Dienen de huidige CMA methoden voor olie geactualiseerd te worden? Indien ja, welke?

- Neen de methodes werden relatief goed mee 'onderhouden' de voorbije jaren; gezien het beperkt aantal monsters dient het niet onmiddellijk een hoge prioriteit te krijgen.

Geen info en geen metingen uitgevoerd van oliemonsters voor bepaling van H-gehalte.

Antwoord labo 3

Geen aanvragen voor de parameters: watergehalte, vlampunt, calorische waarde, halogenen, metalen en EOX.

Enkel aanvragen voor PCB met toepassing van CMA/3/A.

Geen nood aan actualisatie van de methoden.

Besluit

Op basis van de input van de erkende laboratoria kan afgeleid worden dat er slechts zeer beperkt aanvragen zijn voor de analyse van oliemonsters. Volgende aanpassingen aan CMA zijn wenselijk:

- Stookwaarde: vereenvoudigde formule voor berekening stookwaarde (vaste factor voor H-gehalte)
- Opname van C-IC (combustion ionenchromatografie) in het CMA voor de bepaling van de halogenen.

2.6. BESPREKING

Uit de bevraging bij de laboratoria komt naar voren dat het aantal analyses op jaarbasis voor de matrix olie zeer beperkt is. De parameters die aangevraagd worden voor deze matrix zijn opgenomen binnen het bestaande erkenningspakket.

De methoden en parameters (gedeeltelijk) die vermeld staan in ISO 8217 Tabel 2, zijn sterk verschillend van de parameters opgenomen in het parameterpakket *A.4 Verbranden* en de methoden beschreven in het CMA. Het is niet evident om de gelijkwaardigheid van de verschillende methoden (ISO 8217 versus CMA) met elkaar aan te tonen omdat een groot aantal van de methoden beschreven in ISO 8217 Tabel 2 geen courante methoden zijn en bijgevolg zijn hiervan ook geen experimentele data beschikbaar.

Enkel de bepaling van **vlampunt** in afgewerkte olie is in volledige overeenstemming. Zowel in ISO 8217 Tabel 2 als in CMA/2/III/C wordt ISO 2719 Procedure B toegepast. De methode is toepasbaar voor het bepalen van het vlampunt van afvalolie in een gesloten vat met het toestel van Pensky - Martens. De methode wordt gebruikt om de verontreiniging van olie door (kleine hoeveelheden) vluchtige produkten in te schatten. De methode is toepasbaar voor vloeistoffen met een vlampunt boven 40°C. Het CMA dient niet aangepast te worden.

Voor de bepaling van de **halogenen** in afgewerkte olie wordt in CMA/2/III/D de bomverbranding toegepast, gevolgd door een analytische bepaling. In ISO 8217 Tabel 2 wordt voor de bepaling van zwavel X-stralenfluorescentie (XRF) spectrometrie toegepast. De referentiemethode is de energie dispersieve (ED)XRF, maar de golflengte dispersieve (WD)XRF techniek is ook opgenomen. De XRF techniek is bij de commerciële laboratoria geen courante techniek en het is bijgevolg niet wenselijk om deze methoden op te nemen als referentiemethoden in het CMA. Gezien de ontwikkelingen van de analytische technieken is de opname van de combustion-ionenchromatografie (C-IC) techniek in het CMA wenselijk.

Voor de bepaling van het **watergehalte** in afgewerkte olie wordt in CMA/2/III/E de Karl Fisher titratie beschreven. Deze methode is geschikt voor monsters met een watergehalte in het meetgebied van 1 ppm tot 5%³. In ISO 8217 Tabel 2 is een destillatiemethode beschreven cfr ISO 3733. Deze methode laat tot om een watergehalte tot 25% in petroleum producten te bepalen via de destillatie methode. Tot op heden werd door de erkende laboratoria niet aangekaart dat er een probleem is met het meetbereik van de Karl Fisher titratie. Bijgevolg is er geen nood om de destillatieprocedure op te nemen in het CMA.

Voor de bepaling van de **metalen** in afgewerkte olie is in CMA/2/III/F een ontsluiting met HNO₃/H₂O₂ zuurmengsel in de microgolf beschreven. Aansluitend worden de metalen gemeten met ICP-AES en Hg met CV-AAS/AFS. In CMA/6/A staan de prestatiekenmerken van volgende elementen beschreven welke ook zijn opgenomen in het erkenningspakket *A.4 Verbranden*: Cd, Tl, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn en Hg. In de end of waste criteria zijn volgende elementen opgelijst: As, Cd,

Cr, Co, Cu, Mn, Pb, Ni, Sn en V. Deze elementen zitten allemaal vervat in het huidige erkenningspakket en kunnen bepaald worden met de methode beschreven in CMA/2/III/F. Niettegenstaande de huidige destructiemethode nog steeds toepasbaar is, zal in de werkgroep Anorganische Analyses de revisie er van worden besproken. Bijkomend dient aangekaart te worden dat de normering van de verschillende elementen momenteel op basis van de somparameter is gedefinieerd. Voor de beoordeling van afgewerkte olie zou het wenselijk zijn om een normering te hebben op parameterniveau. In het CMA/6/A zullen rapporteergrenzen per element worden opgenomen. Deze zullen in overleg met de erkende laboratoria worden gedefinieerd.

In ISO 8217 Tabel 2 staan diverse methoden beschreven voor de bepaling van elementen in olie. De referentiemethode (IP 501) omvat een verassing, gevolgd door aanmaak van een smelt met een dilithiumtetraboraat/lithium fluoride flux. Het mengsel wordt vervolgens ontsloten in een oplossing van wijnsteenzuur en HCl. De uiteindelijke analytische bepaling wordt uitgevoerd met ICP-AES of AAS. Daarnaast is voor vanadium ook de WDXRF methode toegestaan. Bovendien zijn de elementen, beschreven in ISO 8217 Tabel 2 (V, Na, Al, Si, Ca, Zn, P), verschillend met deze gedefinieerd in de end of waste criteria van afgewerkte olie. De methoden beschreven in ISO 8217 zijn bij de commerciële laboratoria geen courante methoden. Bovendien zijn de uit te voeren procedures omslachtig en weinig automatiseerbaar. Het is bijgevolg niet wenselijk om deze methoden op te nemen als referentiemethode in het CMA.

Voor de bepaling van het **sediment gehalte** in afgewerkte olie is in CMA/2/III/A een extractie in tolueen beschreven tot het residu een constante massa bereikt. Deze parameter is niet opgenomen in ISO 8217 Tabel 2. Door de erkende laboratoria werd aangegeven dat deze parameter nooit werd aangevraagd in het afgelopen jaar. Bovendien is deze parameter ook niet opgenomen in de end of waste criteria. Deze CMA methode zal verwijderd worden uit het CMA.

De parameter **PCB** in afgewerkte olie wordt wel gedefinieerd in de end of waste criteria, maar is niet opgenomen in ISO 8217 Tabel 2. Hiervoor is een CMA procedure CMA/3/A beschikbaar dit toelaat om de verschillende PCB congenen te meten. Het totaal PCB-gehalte in aardolieproducten en afgewerkte olie, uitgezonderd de isolerende vloeistoffen, wordt gedefinieerd als 5 maal de som van de gehalten van PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 en PCB-180 (6 congenen). In praktijk worden wel 7 congenen (incl. PCB-118) gemeten. Aardolieproducten en afgewerkte olie zijn PCB-houdend indien het voornoemde totaal PCB gehalte hoger is dan de grenswaarde van 50 mg/kg, zoals opgenomen in de Europese Richtlijn 96/59/EG en de daaruit omgezette vigerende Vlaamse wetgeving.

De parameter **EOX** in afgewerkte olie is niet opgenomen in de end of waste criteria noch in ISO 8217 Tabel 2. Er is wel een CMA methode CMA/3/N beschikbaar voor deze matrix.

Volgende parameters zijn opgenomen in ISO 8217 Tabel 2, maar zijn niet van toepassing voor toetsing van de end of waste criteria: kinematic viscosity at 50 °C, density at 15 °C, CCAI (Calculated Carbon Aromaticity Index), hydrogen sulfide, acid number, total sediment aged, carbon residue: micro method, pour point (upper) and ash.

De bepaling van de **calorische waarde en de berekening van de stookwaarde** is beschreven in CMA/2/II/A.5. In navolging van de matrix vaste afvalstoffen is het wenselijk om voor de matrix olie ook een vaste waarde voor het H-gehalte te definiëren, zodat voor de berekening een vereenvoudigde formule kan worden toegepast. Op basis van de gemiddelde samenstelling voor de matrix stookolie (zie Tabel 2) wordt vooropgesteld om een waarde van 11.4% voor het H-gehalte te weerhouden. CMA/2/II/A.5 zal worden aangevuld.

Tabel 2 Gemiddelde samenstelling van stookoliën (Bron: Energiegids 1982)

Benaming	Gewichts% C	Gewichts% H	Gewichts% S
Gasolie	86.1	13.4	0.3
Lichte stookolie	86.2	12.9	0.5
Halfzware stookolie	86.4	11.4	1.3
Zware stookolie	86.7	10.6	1.9
Zeer zware stookolie	87.0	9.5	2.8

HOOFDSTUK 3. BESLUIT

Het doel van deze desktop studie was na te gaan in hoeverre de huidige CMA methoden/ISO normen kunnen ingezet worden voor de bepaling van de milieutechnische parameters gedefinieerd in ISO 8217 en de bijkomende criteria “End of waste criteria voor afgewerkte olie”.

Het is niet evident om de gelijkwaardigheid van de verschillende methoden (ISO 8217 versus CMA) met elkaar aan te tonen omdat een groot aantal van de methoden beschreven in ISO 8217 Tabel 2 geen courante methoden zijn voor de OVAM erkende laboratoria en bijgevolg zijn hiervan ook geen experimentele data beschikbaar.

Voor de parameters gedefinieerd in de **end of waste criteria** (S, Cl, As, Cd, Cr, Cu, Co, Mn, Pb, Ni, Sn, V en PCB) zijn CMA methoden beschikbaar en toepasbaar:

- De parameters S en Cl worden vrijgezet na bomverbranding (CMA/2/III/D) gevolgd door een analytische bepaling (CMA/2/I/C). De methode CMA/2/III/D is nog van toepassing, maar dient geactualiseerd te worden. Opname van analysetechnieken zoals combustion – ionenchromatografie (C-IC) voor de bepaling van S en Cl, ICP-AES voor bepaling van S,... is wenselijk.
- De elementen worden ontsloten met een zuurmengsel van HNO₃/H₂O₂ in een microgolfoven conform CMA/2/III/F. De analytische bepaling kan uitgevoerd worden met ICP-AES (of een gelijkwaardige methode). Deze destructiemethode CMA/2/III/F zal gereviseerd worden op basis van de input van de erkende laboratoria en besproken worden op de werkgroep Anorganische Analyses. De normering van de verschillende elementen is momenteel gedefinieerd op basis van een somparameter. Voor de beoordeling van een afgewerkte olie zou het wenselijk zijn om een normering te hebben op parameterniveau. In het CMA/6/A zullen rapporteergrenzen per parameter worden opgenomen. Deze zullen in overleg met de erkende laboratoria worden gedefinieerd.
- De bepaling van de PCBs is beschreven in CMA/3/A.

De methoden en deels ook parameters gedefinieerd in **ISO 8217 Tabel 2** zijn sterk verschillend met de methoden opgenomen in CMA en de parameters vervat in parameterpakket *A.4 Verbranden*. Volgende parameters zijn opgenomen in ISO 8217 Tabel 2, maar zijn niet opgenomen in het CMA: kinematic viscosity at 50 °C, density at 15 °C, CCAI (Calculated Carbon Aromaticity Index), hydrogen sulfide, acid number, total sediment aged, carbon residue: micro method, pour point (upper) and ash. De beschreven methoden in ISO 8217 voor deze parameters zijn geen standaard procedures/technieken bij de erkende laboratoria. Veel van deze parameters beoordelen de fysische eigenschappen van de afgewerkte olie en zijn weinig relevant voor de beoordeling van de milieutechnische eigenschappen.

Vergelijking van de methoden geeft aan dat enkel voor de bepaling van het vlampunt de methoden identiek zijn in CMA en ISO 8217. De methode zoals beschreven in ISO 2719 Procedure B is van toepassing en omvat een bepaling van het vlampunt van afvalolie in een gesloten vat met het toestel van Pensky-Martens. Voor de parameter zwavel wordt in ISO 8217 de EDXRF spectrometrie als referentiemethode gedefinieerd. Voor de metalen wordt als ontsluitingsmethode een verassing, fusion en digestie in wijnsteenzuur en HCl voorgeschreven als referentiemethode. Voor de bepaling van het watergehalte wordt de destillatiemethode gebruikt. Zowel de EDXRF methode en de

ontsluitingsmethode voor bepaling van metalen, als de destillatiemethode voor bepaling van het watergehalte zijn geen courante technieken bij de erkende laboratoria en het is bijgevolg niet wenselijk om deze als referentiemethoden op te nemen in het CMA.

Voor de bepaling van de **calorische waarde en de berekening van de stookwaarde** is het aangewezen om een vaste factor te hanteren voor het H-gehalte. Er wordt voorgesteld om een waarde van 11.4% te weerhouden, overeenkomstig met de gemiddelde waarde voor halfzware stookolie. CMA/2/II/A.5 zal worden aangevuld met vermelding van de vaste factor voor het H-gehalte van 11.4% voor de matrix olie.

Aanvullend aan bovenstaande parameters is in het CMA voor de matrix olie (deel CMA/2/III) de **parameter 'sedimentbepaling'** opgenomen. Deze parameter heeft weinig relevantie en bijgevolg zal de methode CMA/2/III/A *Bepaling van sediment* geschrapt worden uit het CMA.

LITERATUURLIJST

¹ VLAREMA 17 FEBRUARI 2012. - Besluit van de Vlaamse Regering tot vaststelling van het Vlaams reglement betreffende het duurzaam beheer van materiaalkringlopen en afvalstoffen

² *End of waste criteria voor afgewerkte olie*, A. Van der Linden, I. Vanderreydt, G. Janssens, A. De Wachter en J. Verlinden, 2010, D/201/5024/14,
<http://ebl.vlaanderen.be/publications/documents/70213>

³ Good Titration Practice in Karl Fisher Titration, Mettler Toledo,
<https://www.mt.com/dam/LabDiv/Campaigns/TestingLabs2013/moisture/package/gtp-karl-fischer-EN.pdf>