

(Contract 031316)

Bepaling van halogenen en zwavel in vaste stoffen

Finaal rapport

C. Vanhoof, Groep AN, V. Corthouts en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van de OVAM

2004/MIM/R/07

Milieumetingen

Januari 2004

INHOUDSTAFEL

INHOUDSTAFEL	1
OVERZICHT TABELLEN	3
OVERZICHT FIGUREN	3
DEFINITIES EN AFKORTINGEN	4
SAMENVATTING	5
1 INLEIDING	7
2 THEORETISCHE BESCHRIJVING BEPALINGSMETHODEN	10
2.1 ONTSLUITINGSMETHODEN.....	10
2.1.1 <i>Nat chemische ontsluiting in open systemen</i>	10
2.1.2 <i>Nat chemische ontsluiting in gesloten systemen</i>	11
2.1.3 <i>Verbranding in open systemen</i>	12
2.1.4 <i>Verbranding in gesloten systemen</i>	13
2.1.5 <i>Fusie</i>	15
2.2 VOORBEREIDING VOOR NIET-DESTRUCTIEVE ANALYSEN.....	16
3 INVENTARISATIE BEPALINGSMETHODEN	18
3.1 NORMMETHODEN.....	18
3.1.1 <i>prEN14582:2002 Characterization of waste – Halogen and sulphur – Oxygen combustion in closed systems and determination methods</i> ¹¹	18
3.1.2 <i>EPA method 5050-sept 1994: Bomb preparation method for solid waste</i> ¹²	19
3.1.3 <i>ASTM D808-2000 Standard test method for chlorine and used petroleum products (bomb method)</i> ¹³	19
3.1.4 <i>Vergelijking tussen de 3 verschillende normmethoden</i>	19
3.2 COMPENDIUMMETHODEN.....	20
4 EXPERIMENTELE OPZET	21
4.1 ANALYSE VAN REFERENTIEMATERIALEN.....	21
4.2 TOEGEPASTE VOORBEHANDELING/ONTSLUITINGSMETHODEN.....	21
4.3 ANALYSEMETHODEN.....	22
4.4 STATISTISCHE VERWERKING.....	23
5 ANALYSERESULTATEN	24
5.1 ZUURSTOFBOM VERBRANDING.....	24
5.1.1 <i>Methode</i>	24
5.1.2 <i>Resultaten</i>	25
5.1.3 <i>Besluit</i>	29
5.2 HYDROPYROLYSE.....	30
5.2.1 <i>Methode</i>	30
5.2.2 <i>Resultaten</i>	31
5.2.3 <i>Besluit</i>	35
5.3 WICKBOLD.....	36
5.3.1 <i>Methode</i>	36
5.3.2 <i>Resultaten</i>	36
5.3.3 <i>Besluit</i>	39
5.4 GESLOTEN MICROGOLFDESTRUCTIE.....	40
5.4.1 <i>Methode</i>	40
5.4.2 <i>Resultaten</i>	41

5.4.3	<i>Besluit</i>	44
5.5	HIGH PRESSURE ASHER (HPA).....	44
5.5.1	<i>Methode</i>	44
5.5.2	<i>Resultaten</i>	45
5.5.3	<i>Besluit</i>	48
5.6	FUSIE – OPGELOSTE SMELT	49
5.6.1	<i>Methode</i>	49
5.6.2	<i>Resultaten</i>	50
5.6.3	<i>Besluit</i>	52
5.7	FUSIE – ANALYSE VAN SMELTPARELS	52
5.7.1	<i>Methode</i>	52
5.7.2	<i>Resultaten</i>	53
5.7.3	<i>Besluit</i>	53
5.8	ANALYSE VAN TABLETTEN MET WD-XRF.....	53
5.8.1	<i>Methode</i>	53
5.8.2	<i>Resultaten</i>	54
5.8.3	<i>Besluit</i>	55
6	ANALYSE VAN HOUTMONSTERS.....	57
6.1	EXPERIMENTELE OPZET	57
6.2	ANALYSERESULTATEN.....	58
6.3	BESLUIT.....	59
7	SAMENVATTING RESULTATEN VAN DE WEERHOUDEN METHODEN	60
7.1	MONSTERVERORBEHANDELING.....	60
7.2	BEPALING VAN CHLOOR IN VASTE STOFFEN.....	60
7.3	BEPALING VAN ZWAVEL IN VASTE STOFFEN	63
7.4	BEPALING VAN FLUOR IN VASTE STOFFEN	67
8	BESLUIT.....	70
9	REFERENTIES.....	72

OVERZICHT TABELLEN

Tabel 1: Overzicht ontsluitingsmethoden	10
Tabel 2: Vergelijking tussen de zuurstofbom normmethoden	19
Tabel 3: Overzicht gecertificeerde waarden van de diverse referentiematerialen	21
Tabel 4: Overzicht toegepaste analysetechnieken	22
Tabel 5: Hoeveelheid afgewogen monster en olie bij de bomverbranding.....	25
Tabel 6: Procedures zuurstofbomverbranding	25
Tabel 7: Meetspreiding van in 3-voud uitgevoerde destructies met bomverbranding.....	26
Tabel 8: Cl rendementen i.f.v. de hoeveelheid analysemonster.....	29
Tabel 9: S rendementen i.f.v. de hoeveelheid analysemonster	29
Tabel 10: Procedures hydropyrolyse.....	31
Tabel 11: Meetspreiding van in 3-voud (H1) of in duplo (H3) uitgevoerde destructies met hydropyrolyse.....	32
Tabel 12: Procedure Wickbold	36
Tabel 13: Meetspreiding van in 3-voud uitgevoerde destructies met wickbold	38
Tabel 14: Resultaten Wickbold met langere destructietijdenvoor monster 7, 16 en 14	39
Tabel 15: Microgolfontsluitingsmethoden.....	41
Tabel 16: Meetspreiding van in duplo uitgevoerde microgolf zuurdestructies	43
Tabel 17: HPA ontsluitingsmethoden.....	44
Tabel 18: Ontsluiting met HPA – Methode A1	45
Tabel 19: Beschrijving aanmaak testmonsters.....	46
Tabel 20: HPA ontsluitingsrendementen i.f.v. de temperatuur	46
Tabel 21: Meetspreiding van in 3-voud uitgevoerde destructies met hoge druk verasser (Methode A5).....	47
Tabel 22: Procedure opgeloste smelt	49
Tabel 23: Ontsluitingsprogramma Claisse fluxy smeltapparaat	50
Tabel 24: Procedure aanmaak smeltparel	52
Tabel 25: WD-XRF resultaten van de smeltparels (Methode S1)	53
Tabel 26: Procedure zuurstofbomverbranding	57
Tabel 27: HPA ontsluitingsmethode.....	58
Tabel 28: Cl analyseresultaat van de houtmonsters	58
Tabel 29: Vergelijkende S resultaten van referentiematerialen (steenkol)	66
Tabel 30: Vergelijkende F resultaten van referentiematerialen	68
Tabel 31: Overzicht referentiemeetmethoden voor de bepaling van S, Cl en F in afvalstoffen	70
Tabel 32: Overzicht alternatieve methoden voor de bepaling van S, Cl en F in afvalstoffen ^y	70

OVERZICHT FIGUREN

Figuur 1: Gesloten microgolfontsluiting.....	11
Figuur 2: High pressure asher (HPA)	12
Figuur 3: Bomverbranding.....	14
Figuur 4: Hydropyrolyse opstelling	14
Figuur 5: Wickbold apparaat	15
Figuur 6: Smeltapparaten.....	16

Figuur 7: Monstertablet voor XRF analyse	17
Figuur 8: Resultaten (n=3) bomverbranding- ICP-AES resultaten voor Cl en S (methode B)	27
Figuur 9: Resultaten (n=3) bomverbranding – IC resultaten voor Cl en S (methode B).....	28
Figuur 10: Resultaten (n=3) hydrolyse (methode H1).....	33
Figuur 11: Resultaten (n=2) hydrolyse (Methode H3)	34
Figuur 12: Resultaten (n=3) Wickbold (Methode W2)	37
Figuur 13: Resultaten Wickbold met langere destructietijden voor monster 7, 16 en 14.....	39
Figuur 14: Microgolfontsluitingsprogramma 1	41
Figuur 15: Resultaten (n=1 of 2) microgolfontsluiting met H ₂ O ₂ :HNO ₃ :HF (Methode M1)	42
Figuur 16: Resultaten (n=2) microgolfontsluiting met HNO ₃ :HCl:HF (Methode M2).....	43
Figuur 17: HPA ontsluitingsprogramma's 2.....	45
Figuur 18: Resultaten (n=3) hoge druk verasser HPA (Methode A5).....	48
Figuur 19: Resultaten (n=1 of 2) opgeloste smelt (Methode O1).....	51
Figuur 20: Trilmolen.....	54
Figuur 21: WD-XRF resultaten (n=1 of 2) van tabletten (Methode T1)	55
Figuur 22: Slagkruis molen (Cross beater mill).....	57
Figuur 23: Resultaten (n=3) bomverbranding	61
Figuur 24: Resultaten (n=3) hoge druk verasser HPA – methode A5	62
Figuur 25: WD-XRF resultaten (n=1 of 2) van tabletten.....	63
Figuur 26: Resultaten (n=2) microgolfontsluiting (Methode M2).....	64
Figuur 27: Resultaten (n=3) bomverbranding (Methode B).....	65
Figuur 28: Resultaten (n=3) hoge druk verasser HPA – Methode A5.....	66
Figuur 29: Resultaten (n=3) bomverbranding (Methode B).....	67
Figuur 30: Resultaten (n=3) hydrolyse – methode H1	68
Figuur 31: Resultaten Wickbold met langere destructietijden voor monster 7, 16 en 14.....	69

DEFINITIES EN AFKORTINGEN

AARDE	afvalstoffen analyse ringtesten als derdelijnscontrole voor erkenningen
AAS	atomaire absorptie spectrometrie
FA	flow analyser – doorstroomanalysesysteem
HF	waterstof fluoride
HNO ₃	salpeterzuur
HCl	waterstof chloride
HPA	high pressure asher (hoge druk verasser)
IC	ionenchromatografie
ICP-AES	inductief gekoppeld plasma – atoom emissie spectrometrie
ICP-MS	inductief gekoppeld plasma – massa spectrometrie
PFA	perfluoralkoxy vinyl ether
PTFE	polytetrafluoroethyleen (teflon)
WD-XRF	golflengte-dispersieve X-stralenfluorescentie spectrometrie
XRF	X-stralenfluorescentie spectrometrie

SAMENVATTING

Het gehalte aan halogenen en zwavel in vaste afvalstoffen, olie, brandstoffen en aanverwante materialen wordt meermaals als evaluatie criteria gehanteerd in zowel de Vlaamse als de Europese wetgeving. Deze parameters worden oa. aangewend als controle van de afvalstof voor de indeling als giftige afvalstof, of voor de inzetbaarheid als secundaire grondstof, of als controleparameter voor de verbranding van afval. Bijgevolg wordt de bepaling van deze parameters op verschillende matrixtypes geëvalueerd tijdens de halfjaarlijkse interlaboratorium kwaliteitsronden (AARDE) in opdracht van OVAM. De verkregen interlaboratoriumresultaten tonen aan dat op regelmatige basis grote meetspreidingen en afwijkingen t.o.v. de referentiewaarde worden bekomen. Bovendien wordt deze parameter meermaals aangeduid als een probleemparameter door de erkende laboratoria.

Het doel van van deze studie was om verschillende destructie- en meetmethoden voor de bepaling van de halogenen en zwavel over een brede waaier aan matrices te evalueren, om alzo tot aanbeveling te komen van een referentiemeetmethode. De nadruk werd gelegd op de evaluatie van de verschillende ontsluitingsmethoden op diverse referentiematerialen (olie, klei, sediment, steenkool, polymeer,...), en minder op de beschikbare analysetechnieken. Bij de evaluatie van de verschillende ontsluitingsmethoden werd getracht om zoveel mogelijk de 'totaal' concentratie aan halogenen en zwavel in vaste stoffen (en olie) te benaderen. Binnen deze studie werd als leidraad gehanteerd om te uniformiseren waar mogelijk, maar anderzijds te differentiëren waar noodzakelijk. Bovendien werd er naar gestreefd om zoveel mogelijk de Internationale en Europese standaarden te implementeren. Op basis van de experimentele resultaten werd per matrix en per parameter een referentiemeetmethode naar voren geschoven.

Overzicht referentiemeetmethoden voor de bepaling van S, Cl en F in afvalstoffenⁱ

	Fluor	Chloor	Zwavel
Olie	Bom + ISE	Bom + IC	Bom + IC
Steenkool	Bom + ISE	Bom + IC	Bom + IC
Polymeer	Bom + ISE ⁽¹⁾	Bom + IC	Bom + IC
Hout	Bom + ISE ⁽¹⁾	Bom + IC	Bom + IC ⁽¹⁾
Klei	Hydropyrolyse + ISE	Bom + IC	Microgolf + ICP-AES ⁽²⁾
Sediment	Hydropyrolyse + ISE	Bom + IC	Microgolf + ICP-AES ⁽²⁾
Vliegias	Hydropyrolyse + ISE	Bom + IC	Microgolf + ICP-AES ⁽²⁾
Varia	Hydropyrolyse + ISE	Bom + IC	Microgolf + ICP-AES ⁽²⁾

(1) Van deze matrixtypes zijn geen gecertificeerde referentiematerialen ter beschikking en werd de referentiemeetmethode niet vastgelegd op basis van experimentele resultaten. Gezien het feit dat de matrix bestaat uit gemakkelijk verbrandbaar materiaal, wordt aangenomen dat dezelfde methode als voor steenkool kan worden aangenomen.

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

ⁱ FA: flow analyser; IC: ionenchromatografie; ICP-AES: inductief gekoppeld plasma-atomaire emissie spectrometrie; ISE: ion selectieve electrode

Gelijkwaardig aan deze referentiemeetmethoden kunnen volgende alternatieve destructie- en meetmethoden worden toegepast.

Overzicht alternatieve methoden voor de bepaling van S, Cl en F in afvalstoffen^v

	Fluor	Chloor	Zwavel
Olie	Bom + FA/IC	Bom + ICP-AES	Bom + ICP-AES
	Wickbold + FA/ISE/IC	HPA + ICP-AES	HPA + ICP-AES
Steenkool	Bom + FA/IC	Bom + ICP-AES	Bom + ICP-AES
	Hydropyrolyse+ FA/ISE/IC	HPA + ICP-AES	HPA + ICP-AES
	Wickbold + FA/ISE/IC		
Polymeer	Bom + FA/IC	Bom + ICP-AES	Bom + ICP-AES
	Wickbold + FA/ISE/IC ⁽¹⁾		HPA + ICP-AES
Hout	Bom + FA/IC	Bom + ICP-AES	Bom + ICP-AES
	Wickbold + FA/ISE/IC ⁽¹⁾	HPA + ICP-AES	HPA + ICP-AES
Klei	Hydropyrolyse + FA/IC	Bom + ICP-AES	HPA + ICP-AES
	Wickbold + FA/ISE/IC	HPA + ICP-AES	
Sediment	Hydropyrolyse + FA/IC	Bom + ICP-AES	HPA + ICP-AES
	Wickbold + FA/ISE/IC	HPA + ICP-AES	
Vliegias	Hydropyrolyse + FA/IC	Bom + ICP-AES	HPA + ICP-AES
	Wickbold + FA/ISE/IC	HPA + ICP-AES	
Varia	Hydropyrolyse + FA/IC	Bom + ICP-AES	HPA + ICP-AES
	Wickbold + FA/ISE/IC	HPA + ICP-AES	

⁽¹⁾ Van deze matrixtypes zijn geen gecertificeerde referentiematerialen ter beschikking en werd de methode niet vastgelegd op basis van experimentele resultaten. Gezien het feit dat de matrix bestaat uit gemakkelijk verbrandbaar materiaal, wordt aangenomen dat dezelfde methode als voor steenkool kan worden aangenomen.

Als alternatieve niet-destructieve analysetechniek voor de bepaling van Cl in afvalstoffen kan de WD-XRFⁱⁱ techniek ingezet worden waarbij het monster voorafgaandelijk wordt fijngemalen en geperst wordt tot een tablet na toevoeging van binder. Vermits de toegepaste kalibratie bij de WD-XRF analyse een belangrijke rol speelt in het uiteindelijke resultaat, moet voorafgaandelijk een gelijkwaardigheid van deze techniek aangetoond worden op basis van de analyse van een aantal referentiematerialen of vergelijkende analyses van reële monsters met de referentiemeettechniek.

ⁱⁱ WD-XRF: golflengte-dispersieve X-stralenfluorescentie spectrometrie

1 INLEIDING

Het gehalte aan halogenen en zwavel in vaste afvalstoffen, olie, brandstoffen en aanverwante materialen wordt meermaals als evaluatie criteria gehanteerd in zowel de Vlaamse als de Europese wetgeving. Deze parameters worden oa. aangewend als controle van de afvalstof voor de indeling als giftige afvalstof, of voor de inzetbaarheid als secundaire grondstof, of als controleparameter voor de verbranding van afval. Bijgevolg wordt de bepaling van deze parameters op verschillende matrixtypes geëvalueerd tijdens de halfjaarlijkse interlaboratorium kwaliteitsronden (AARDE) in opdracht van OVAM. De verkregen interlaboratoriumresultaten tonen aan dat op regelmatige basis grote meetspreidingen en afwijkingen t.o.v. de referentiewaarde worden bekomen. Bovendien wordt deze parameter meermaals aangeduid als een probleemparameter door de erkende laboratoria.

Gerelateerd aan de Vlaamse en Europese wetgeving kunnen volgende verwijzigingen voor de bepaling van halogenen en zwavel in afvalstoffen worden opgenomen:

1. **Indeling als giftige afvalstof** volgens het Koninklijk Besluit houdende algemeen reglement op giftig afval van 9 februari 1976 (B.S. 14 februari 1976), gewijzigd bij KB van 2 juni 1987 (B.S. 19 juni 1987) en bij besluit van de Vlaamse regering van 13 november 1991 (B.S. 4 januari 1992).¹

Art. 2. Worden beschouwd als giftige afval de niet gebruikte of onbruikbare producten en bijproducten, de overschotten en afval die voortkomen van een nijverheids-, handels, ambachtelijke, landbouw- of wetenschappelijke activiteit:

1° die hoofdzakelijk zijn samengesteld uit een of meerdere van de hieronder aangehaalde chemische stoffen:

...

c) meer dan 4000 mg oplosbare fluoriden, resultaat uitgedrukt in F.

Analysepakket erkenningen:

Parameterpakket 4: giftige afvalstoffen: parameter: fluoride

2. **Inzetbaarheid als secundaire grondstof voor gebruik als brandstof**

In de huidige Vlarea (1 juni 1998) – Onderafdeling 4.2.5 Voorwaarden voor het gebruik in, of als brandstof.²

Art. 4.2.5.1.

§ 1. Onverminderd de toepassing van de bepalingen van het artikel 5.5.1.3 mag behandelde afgewerkte olie als secundaire grondstof als brandstof worden gebruikt in een met olie gestookte verbrandingsinrichting mits de samenstelling ervan voldoet aan oa. de volgende criteria: zwavelgehalte $\leq 0.3\%$ m/m

Art. 4.2.5.2.

Onbehandeld houtafval en houtafval vergelijkbaar met onbehandeld houtafval mag als secundaire grondstof worden gebruikt als brandstof in een met hout of steenkool gestookte verbrandingsinrichting mits voldaan is aan de milieuvorwaarden die voor deze hout- respectievelijk steenkoolverbrandingsinrichting door titel II van het VLAREM zijn vastgesteld.

Art. 4.2.5.3.

§ 1. Gedroogd slib afkomstig van openbare rioolwaterzuiveringsinstallaties mag als secundaire grondstof als brandstof worden gebruikt in een met steenkool gestookte verbrandingsinrichting mits voldaan is aan de milieuvorwaarden die voor deze steenkoolverbrandingsinrichting door titel II van het VLAREM gesteld zijn en mits de samenstelling van het gedroogde slib voldoet aan de volgende grenswaarden:

Zwavel < 15000 mg/kg
Fluor < 1000 mg/kg
Chloor < 4000 mg/kg

In de ontwerp Vlarea van juli 2003 is de ‘Onderafdeling 4.2.5 Voorwaarden voor het gebruik in, of als brandstof’ volledig geschrapt. De verbranding van afvalstoffen wordt opgenomen in Vlarem II. In het kader van de Europese richtlijn 2000/76/EG³ van het Europees Parlement en de Raad van 4 december 2000 betreffende de verbranding van afval werd er een ontwerpvoorstel opgemaakt voor wijziging van Vlarem I en II. Dit voorstel werd principieel goedgekeurd door de Vlaamse regering op 18.12.2002. De definitieve goedkeuring laat nog op zich wachten. Deze Europese richtlijn vermeldt enkel emissienormen en legt geen specifieke eisen op aan de input. De aanvaardbaarheid van de input wordt bepaald door de technische kenmerken van de installatie om de gestelde emissienormen te respecteren en is in die zin ook niet in normering om te zetten.

Toch blijft de bepaling van de parameter zwavel in afvalolie zinvol in het kader van de toekomstige biobrandstoffen uit afval (bv. biodiesel) waarvoor het nuttig is om de totaalconcentratie aan zwavel te meten en te vergelijken met productnormen om het statuut ‘afvalstof’ eventueel te wijzigen naar ‘product’.

Analysepakket erkenningen:

Parameterpakket 6: afgewerkte olie: parameter: zwavel

3. Verbranding van afval

Vlarem I en II bepalen welke verbrandingsinstallaties vergunningsplichtig zijn en aan welke exploitatievoorwaarden deze moeten voldoen. In het kader van de implementatie van de nieuwe Europese richtlijn betreffende afvalbranding (2000/76/EG³) en de richtlijn grote stookinstallaties (2001/80/EG⁴), werd een ontwerpvoorstel opgemaakt voor wijziging van Vlarem I en II. Dit voorstel werd principieel goedgekeurd door de Vlaamse regering op 18.12.2002. De definitieve goedkeuring laat nog op zich wachten. De Europese richtlijnen leggen emissienormen op en het chloor gehalte van de input bepaalt aan welke vereisten de bedrijfsvoering moet voldoen:

Indien gevaarlijk afval met een gehalte van meer dan 1% gehalogeerde organische stoffen, uitgedrukt in chloor, wordt verbrand, dient de temperatuur gedurende ten minste twee seconden tot 1100°C te worden opgevoerd.

Voor de controle van houtafval is een onderscheid gemaakt tussen behandeld en niet-verontreinigd houtafval. De Europese richtlijn 2000/76/EG is van toepassing op de verbranding van houtafval dat ten gevolge van een behandeling met houtbeschermingsmiddelen of van het aanbrengen van een beschermingslaag,

gehalogeneerde verbindingen dan wel zware metalen kan bevatten, met inbegrip van dergelijk houtafval afkomstig van constructie- en sloopafval. De Europese richtlijn 2001/80/EG daarentegen is van toepassing op de verbranding van niet-verontreinigd houtafval dat onder de definitie van biomassa valt, in installaties met een nominaal thermisch vermogen van meer dan 50 MW. Hiervoor zijn andere emissienormen van toepassing. Een gedetailleerde toelichting hierover is beschreven in het Ontwerp Uitvoeringsplan Houtafval van OVAM⁵.

Analysepakket erkenningen:

Parameterpakket : specifieke verbrandingsparameters:
parameters: zwavel, fluor, chloor

Het doel van van deze studie is om verschillende destructie- en meetmethoden voor de bepaling van de halogenen en zwavel over een brede waaier aan matrices te evalueren, om also tot aanbeveling te komen van een referentiemeetmethode. De nadruk zal worden gelegd op de evaluatie van de verschillende ontsluitingsmethoden op diverse referentiematerialen (olie, klei, sediment, steenkool, polymeer,...), en minder op de beschikbare analysetechnieken. Bij de evaluatie van de verschillende ontsluitingsmethoden zal worden getracht om zoveel mogelijk de ‘totaal’ concentratie aan halogenen en zwavel in afvalstoffen te benaderen. Binnen deze studie zal als leidraad gehanteerd worden om te uniformiseren waar mogelijk, maar anderzijds te differentiëren waar noodzakelijk. Bovendien zal er naar gestreefd worden om zoveel mogelijk de Internationale en Europese standaarden te implementeren. Op basis van de experimentele resultaten zal een referentiemeetmethode naar voren geschoven worden.

2 THEORETISCHE BESCHRIJVING BEPALINGSMETHODEN

Alhoewel een aantal analytische methoden toelaten om rechtstreeks op het monster te meten, en er bijgevolg geen destructie nodig is, is met het huidige instrumentarium voor de meeste analytische metingen een oplossing noodzakelijk. Bijgevolg dient het monster voorafgaandelijk te worden gedestruerd. Voor de bepaling van halogenen en zwavel in vaste stoffen kunnen de analyses eveneens rechtstreeks op het monster uitgevoerd worden of op het gedestruerde monster. De gewenste voorbehandeling/destructie dient gekozen te worden in functie van de te analyseren parameter en matrix. Veelal worden de verschillende parameters bepaald op de waterige oplossing na destructie met ionenchromatografie, doorstroomanalysetechniek of met ICP-AES. Nadeel aan deze ontsluitingsmethoden is dat ze onderhevig kunnen zijn aan rendementen verliezen en contaminatie. Voor het uitvoeren van analyses rechtstreeks op het vaste monster kan X-stralenfluorescentie (XRF) spectrometrie hiervoor aangewend worden.

2.1 Ontsluitingsmethoden

Een overzicht van de toepasbare ontsluitingsmethoden voor de bepaling van sporelementen in afvalstoffen is weergegeven in Tabel 1.⁶ Hierbij kunnen verschillende technieken onderscheiden worden i.e. nat chemische ontsluiting, verbranding en fusie. Idealiter moet de destructie toelaten om het vaste monster volledig op te lossen zodat de te bepalen parameter in zijn totaliteit in de waterige oplossing is opgenomen en bijgevolg hoge bepalingrendementen worden bekomen.

Tabel 1: Overzicht ontsluitingsmethoden

-
- | | |
|----|---|
| a. | Nat chemische ontsluiting |
| | - In open systemen |
| | - In gesloten systemen: |
| | Destructie met microgolfoven |
| | Destructie onder verhoogde druk bv. high pressure asher (HPA) |
| b. | Verbranding |
| | - In open systemen: verassen |
| | - In gesloten systemen (calorimetrische bom, hydrolyse, wickbold) |
| c. | Fusie (smelt en opgeloste smelt) |
-

2.1.1 Nat chemische ontsluiting in open systemen

Bij de nat chemische ontsluiting in open systemen wordt het vaste monster tesamen met de reagentia gedestruerd bij verhoogde temperatuur. De meest gebruikte reagentia voor de nat chemische ontsluiting zijn minerale, en zeker, oxiderende zuren. Ze kunnen gebruikt worden voor een brede waaier aan matrices. Deze zuren zijn HCl, HF, HNO₃, HClO₄ en H₂SO₄. Nadelen van open systemen zijn mogelijke contaminatie veroorzaakt door de reagentia en de recipiënten, verlies door vervluchtiging van de elementen en onvolledige ontsluiting van het vaste monster.

Deze methode wordt minder aanbevolen en bijgevolg worden de meeste nat chemische ontsluitingen uitgevoerd in een gesloten systeem.

2.1.2 Nat chemische ontsluiting in gesloten systemen

Nat chemische ontsluitingen in gesloten systemen waarbij zuren of mengsels van zuren (HCl, HF, HNO₃, HClO₄ en H₂SO₄) worden toegevoegd aan de vaste monsters, kunnen uitgevoerd worden op verschillende manieren:

- lage druk microgolf ontsluiting (tot ±15 bar) in gesloten teflon (PTFE) bom recipiënten
- hoge druk ontsluitingssysteem (tot ±150 bar) in teflon (PTFE), polyfluoralkoxy vinyl ether (PFA) of kwarts recipiënten. De verwarming kan op een conventionele manier worden uitgevoerd (hoge druk verasser (HPA)) of door microgolven.

De temperatuur waarbij gewerkt kan worden, hangt af van de gebruikte recipiënten. PTFE (teflon) en PFA (polyfluoralkoxy vinyl ether) zijn temperatuurbestendig tot 200 °C. Kwarts kan hogere temperaturen tot 1200°C verdragen.

Het gebruik van gesloten systemen heeft als voordelen dat er minder verliezen optreden door vervluchtiging van de elementen, de reactietijden zijn korter en de ontsluitingsrendementen liggen hoger door het gebruik van hogere temperaturen en drukken.

Lage druk microgolfovensontsluiting in gesloten PTFE-bommen.

Bij een gesloten microgolfontsluiting wordt het monster (0.1 – 1 g) samen met de reagentia (anorganische zuren) in PTFE-bommen aangebracht. De PTFE-bommen worden m.b.v. een carousel in de microgolfoven geplaatst. Tijdens de destructie wordt m.b.v. microgolven de inhoud van de bom ontsloten bij verhoogde druk en temperatuur. Na het beëindigen van het ontsluitingsprogramma wordt de carousel afgekoeld aan de lucht of in een koud waterbad alvorens de inhoud van de bommen kwantitatief over te brengen in een maatkolf.



Figuur 1: Gesloten microgolfontsluiting

Ontsluiting onder verhoogde druk (HPA)

Bij de hoge druk verasser of High Pressure Asher (HPA) wordt onder verhoogde druk (ongeveer 130 bar) en onder verhoogde temperatuur (tot 320 °C) waarbij op conventionele manier wordt verwarmd, het vast monster (0.1 – 1g) ontsloten. Zowel de druk als de temperatuur zijn instelbaar en kunnen aangepast worden afhankelijk van de toepassing.

In de Europese standaard EN13656:2002 wordt de lage druk microgolfdestructiemethode beschreven gebruikmakend van een zuurmengsel bestaande uit HF:HNO₃:HCl.⁷ De gedestrueerde oplossingen worden vervolgens geanalyseerd met AAS, ICP-AES of ICP-MS. Deze methode kan worden toegepast voor de bepaling van oa. zwavel in afvalstoffen.



Figuur 2: High pressure asher (HPA)

Richter et al.⁸ beschreef de bepaling van Cl, Br, I, P en S met ICP-AES in oa. houtmonsters. De houtmonsters werden voorafgaandelijk gedestruerd in een gesloten microgolf destructie oven. De houtmonsters (0.8 g) werden opgelost in 10 ml 65% HNO₃, 2 ml 30% H₂O₂ en 1 ml 40% HF. De gedestruerde oplossingen werden aangelengd tot 50 ml en geanalyseerd met ICP-AES onder vacuum gebruik makend van de spectraallijnen in het UV gebied tussen 120 en 190 nm. De detectielimiet voor Cl in hout (3 maal de standaard deviatie van een blanco oplossing) bedroeg 12 mg/kg ds.

Di Narda et al.⁹ beschreef de bepaling van het gehalte aan anorganisch bromide in met methylbromide gerookte voedselstalen. Aan het monster werd een oxiderend zuurmengsel van 65% HNO₃ en 30% H₂O₂ toegevoegd in een verhouding van 4:1. Additioneel werd AgNO₃ toegevoegd ter vorming van een AgBr neerslag. Het monster werd ontsloten in de microgolfoven. Vervolgens werd de AgBr neerslag gescheiden van het monster en opgelost in ammoniak ter vorming van het [Ag(NH₃)₂]⁺ complex. Het kationen complex werd uit de oplossing verwijderd met een kationen-uitwisselingskolom. Analyses van synthetische KBr stalen resulteerden in rendementen van 98.6 tot 100.2% met een standaarddeviatie van 5.2%. Analyseresultaten van paddestoelen bekomen met ICP-MS na toepassing van de beschreven destructiemethode werden vergeleken met de resultaten bekomen na alkalische smelt. Geen significante afwijkingen tussen beide resultaten werden waargenomen.

Naouka et al.¹⁰ beschreef een vergelijkbare methode voor de bepaling van Cl, Br en I in melkpoeder monsters. Aan 0.5 g monster werd 10 ml 65% HNO₃, 5 ml 30% H₂O₂ en 1 ml 1M AgNO₃ toegevoegd en gedestruerd met de microgolf. De destructieoplossing werd gecentrifugeerd en de neerslag werd gewassen met ultrapuur water. De wasstap werd twee maal uitgevoerd. De neerslag werd vervolgens opgelost in 2 ml 25% NH₃ oplossing en aangelengd tot 50 ml. De destructieoplossing werd geanalyseerd met ICP-AES. Drie gecertificeerde biologische monsters werden geanalyseerd. De Cl resultaten in deze monsters zijn niet significant verschillend van de referentiewaarde. Voor Br worden rendementen tussen 87 en 104% bekomen, voor jodide tussen 85 en 98%.

2.1.3 Verbranding in open systemen

De oudste en meest eenvoudige ontsluiting is het verassen van een monster in een moffeloven in aanwezigheid van atmosferische zuurstof bij temperaturen van 400 tot 800

°C. Deze methode is in de praktijk niet toepasbaar omwille van de grote optredende verliezen van de te bepalen parameters. Andere nadelen zijn trage verassing van sommige materialen, veraste materialen zijn moeilijk op te lossen en contaminatie.

2.1.4 Verbranding in gesloten systemen

Verbranding in een gesloten systeem laten toe om vluchtige halogenen en zwavel te bepalen in afvalmonsters. De ontsluiting gebeurt onder invloed van zuurstof en/of door warmte en de reactieproducten worden geabsorbeerd in een absorptievloeistof. Men onderscheidt verschillende types van verbrandingen in gesloten systemen zoals zuurstofbom, hydrolyse en wickbold.

De huidige ontwerp Europese normmethode voor karakterisering van afval prEN 14582: oktober 2002¹¹ omschrijft voor de bepaling van halogenen de volgende ontsluitings- en analyse methoden :

“Sulfur and halogens (fluorine, chlorine, bromine and iodine) may be found in various forms in wastes. During the combustion of these wastes, corrosive and harmful compounds may be released. The determination of sulfur and halogens may be used for assessing the suitability of waste for incineration.

Oxygen combustion in a closed system is the preferred method used to digest waste samples for halogen and sulfur determination. Other preparatory techniques may be used, e.g. high furnace combustion, acid digestion, alkaline fusion, Wickbold oxy-hydrogen flame combustion, but the analytical performance must be proven to be at least equal to the preferred method.

The determination of the resultant halides and sulfate can be achieved by many different techniques, e.g. using atomic emission spectrometry, titrimetry, ion chromatography.

These methods do not lead to comparable results in all cases.”

Zoals vermeld in de inleiding van de prEN norm kunnen verschillende ontsluitingsmethoden aanleiding geven tot verschillende resultaten. De prEN norm beveelt de zuurstofbom verbranding in een gesloten systeem aan als referentiemethode en stelt dat andere methoden kunnen gebruikt worden wanneer is aangetoond dat ze tenminste gelijkwaardig zijn.

2.1.4.1 Zuurstofbom verbranding

Bij de zuurstofbom verbranding wordt het monster in een kroesje gebracht en vervolgens in de houder van de calorische bom gezet. Een ontstekingsdraadje verbindt het monster met de elektroden. In de bom wordt ook de absorptievloeistof aangebracht en eventueel reactieversnellers. De bom wordt onder hoge zuurstofdruk geplaatst en elektrisch ontstoken. Er treedt een verbranding op. De vrijgekomen verbrandingsgassen worden opgevangen in de absorptievloeistof. Na het afkoelen wordt de druk geleidelijk aan afgelaten. De vrijgekomen gassen kunnen eventueel opgevangen worden in een absorptievloeistof.



Figuur 3: Bomverbranding

De zuurstofbomverbranding voor de bepaling van halogenen en zwavel wordt in verschillende normmethoden beschreven:

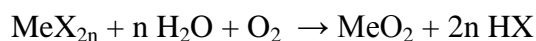
- prEN14582:2002 Characterization of waste – Halogen and sulphur – Oxygen combustion in closed systems and determination methods¹¹
- EPA method 5050-sept 1994: Bomb preparation method for solid waste¹²
- ASTM D808-2000 Standard test method for chlorine and used petroleum products (bomb method)¹³

Een vergelijking van de verschillende methoden is weergegeven in paragraaf 3.1 op pagina 18.

2.1.4.2 Hydrolyse verbranding

Hydrolyse of pyrohydrolyse is een methode om elementen te ontsluiten door ze te verwarmen in aanwezigheid van waterdamp. Een ontleding van de chemische verbindingen vindt plaats door blootstelling aan zeer hoge temperaturen van 800 °C tot 1100 °C. Over het schuitje dat zowel het monster als een oxidemengsel bevat, wordt waterdamp aangevoerd. Het destillaat wordt afgekoeld en verzameld in een maatkolf. De reactiebuis en het schuitje zijn meestal vervaardigd uit kwarts.

Deze techniek resulteert in het vrijzetten van vele zuren uit hun overeenkomstige zouten. Zo komen, naast koolstofoxiden, waterstofhalogeniden vrij die oplossen in de waterdamp. Halogenen worden in zware metazouten en silicaten ontsloten volgens volgende reactie:



Figuur 4: Hydrolyse opstelling

Sulfaten worden onder de vorm van SO_2 ontsloten omwille van de hoge temperatuur. Bij ontsluiting van resistente materialen kunnen versnellers aangewend worden zoals een mengsel van WO_3 , V_2O_5 en SiO_2 (1:1:8).

Rudolf Bock¹⁴ beschreef dat deze techniek vooral nuttig is voor het ontsluiten van fluor in anorganische monsters. Fluoriden van elementen met een hogere oxidatietoestand worden snel ontbonden bij temperaturen van 1000°C , terwijl fluoriden van alkali- en aardalkalimetalen slechts traag reageren en reactieversnellers nodig hebben. Deze techniek kan ook aangewend worden om fluoriden te scheiden welke aanwezig zijn in glas, keramieken, silicaten, slakken en ertsen. In de literatuur werd de inzetbaarheid van hydrolyse voor de bepaling van halogenen in diverse matrices (steenkool, geologische monsters, biologische monsters...) beschreven.^{15, 16, 17, 18, 19}

2.1.4.3 Wickbold verbranding

De Wickbold verbrandingsmethode is reeds meer dan 40 jaar gekend als een efficiënte techniek voor de bepaling van halogenen (inclusief fluoride in hoog gefluoreerde koolwaterstoffen). Een vast, vloeibaar of gasvormig monster wordt samen met versnellers opgewarmd tot 900°C in een N_2 atmosfeer. Bij 900°C is er een overschakeling van N_2 naar O_2 gas waarna er verder wordt verwarmd tot 1100°C . Het monster wordt in zuivere zuurstof verast. De bekomen verbrandingsgassen worden door een zuurstof-waterstof vlam ($> 2000^\circ\text{C}$) geleid in een water gekoelde ontsluitingskamer die vervaardigd is uit kwarts. De gassen worden verder geoxideerd en lossen op in het gevormde water. De ontsluitingsproducten worden gecondenseerd en verzameld in een absorptievloeistof. Het eindvolume is afhankelijk van de ontsluitingsduur. Voorbeelden van versnellers zijn V_2O_5 , WO_3 en SiO_2 of mengsels hiervan.



Figuur 5: Wickbold apparaat

2.1.5 Fusie

In de literatuur werden meermaals methoden beschreven die halogenen in vaste monster bepaald door alkalische fusie gevolgd door ionenchromatografie of ICP-AES. Fusie met natrium carbonaat is de meest algemene toegepaste methode voor de destructie van silicaten. Men kan gebruik maken van natriumcarbonaat (smelt bij 850°C) of een mengsel van kalium en natriumcarbonaat in dezelfde verhouding welke een eutectisch mengsel vormen (smelt bij 700°C). Dit mengsel wordt omwille van zijn lagere smelttemperatuur regelmatig gebruikt om vluchtige elementen zoals chloor en fluor, te bepalen.^{14, 20}

Blackwell et al.²¹ beschreef een alkalische fusie met natrium peroxide om chloor en broom uit gesteenten op te lossen om vervolgens te bepalen met ionenchromatografie. Analyses van referentiematerialen resulteerden in rendementen voor chloor van 88 en 97%, terugvindingsgraden van gedopeerde materialen situeerden zich tussen 80-145% voor chloor en 91-128% voor broom.

Date et al.²² evalueerde de simultane bepaling van chloor, broom en jood in SRM 1648 (urban particulate) met ICP-MS voorafgegaan door een alkalische fusie met natrium carbonaat welke 10% zinkoxide bevatte. Deze experimenten toonden een grote mate van overeenkomst met de theoretische waarden. Toch dient opgemerkt te worden dat het gebruik van een chloridevrije flux (blanco reagentia) een noodzaak is om lage detectielimieten te kunnen behalen.

Hofstetter et al.²³ beschreef eveneens een alkalische fusie met natrium carbonaat uitgevoerd in een elektrische moffeloven bij 950°C. Fluor werd bepaald met een ion-selectieve electrode, chloor en boor spectrofotometrisch. De resultaten bekomen met deze methode waren in goede overeenstemming met de aanbevolen waarde, doch hierbij dient opgemerkt te worden dat, voornamelijk de bepaling van chloor en boor, onderhevig zijn aan contaminatie en blancoproblemen (onzuiverheden in de flux).

Tijdens de fusie wordt het poedervormige monster na toevoeging van een flux verwarmd tot de flux smelt en het monster hierin oplost ter vorming van een homogene smelt. De temperatuur wordt ingesteld op 850 à 1200°C. Van deze smelt kan vervolgens een parel aangemaakt worden voor het uitvoeren van een XRF analyse of het mengsel kan opgelost worden in verwarmd ultrapuur water voor ICP-AES of IC analyses.



Figuur 6: Smeltapparaten

2.2 Voorbereiding voor niet-destructieve analyses

Voor de bepaling van halogenen en zwavel op vaste monster met XRF worden tabletten aangemaakt. Fijngemalen en gedroogde monsters worden na menging met een bindermateriaal geperst tot een tablet. De ronde tabletten zijn ongeveer 0.5 cm dik en hebben een diameter van 32 of 40 mm. Deze tabletten worden bewaard in een exsiccator zodat ze geen vocht opnemen. Een belangrijk voordeel is dat deze voorbereiding van het

monster niet destructief is waardoor er geen verliezen kunnen optreden. De monsters kunnen als dusdanig in het XRF toestel worden geplaatst.



Figuur 7: Monstertablet voor XRF analyse

3 INVENTARISATIE BEPALINGSMETHODEN

3.1 Normmethoden

3.1.1 prEN14582:2002 Characterization of waste – Halogen and sulphur – Oxygen combustion in closed systems and determination methods¹¹

De huidige Europese ontwerp normmethode voor de karakterisering van alval omschrijft voor de bepaling van halogenen twee ontsluitingsmethoden i.e. zuurstofbom ontsluiting en de zuurstoffles of Schöniger verbranding. De eerste methode is toepasbaar voor stalen die meer dan 25 mg/kg aan halogenen bevatten. De tweede methode is 10 keer minder gevoelig. Voor beide methodes is de detectielimiet afhankelijk van het te bepalen halogeen en de toegepaste analysetechniek. De bepaling van het gehalte aan halogenen kan met emissiespectrometrie, titrimetrisch of met ionenchromatografie uitgevoerd worden.

Onoplosbare halogenen worden niet meebepaald in deze methode. Wel worden zowel organische als anorganische halogenen en zwavel die kunnen worden omgezet tot halogenide en sulfaat en die bovendien oplosbaar zijn in water, mee bepaald.

De absorptieoplossing kan ultrapuur water zijn alsook een KOH of NaOH oplossing of een NaHCO₃ / Na₂CO₃ oplossing zijn.

In de prEN norm wordt beschreven dat de bomverbranding in een gesloten systeem de referentiemethode is. Andere ontsluitingstechnieken mogen toegepast worden zoals hoge druk verasser, zuur destructie, alkalische fusie, wickbold verbranding, maar er moet aangetoond worden dat de analytische performantie minstens deze van de referentiemethode evenaart. De norm benadrukt dat de verschillende methoden niet altijd resulteren in vergelijkbare resultaten voor alle analyses ('These methods do not lead to comparable results in all cases').

In de zuurstofbom methode wordt het staal in een gesloten systeem geoxideerd. Hierbij worden gehalogeneerde componenten omgezet tot halogeniden die worden geabsorbeerd door een absorptieoplossing. Ultrapuur water wordt hiervoor gebruikt als de concentratie aan halogenen en zwavel laag (lager dan 1000 mg/kg) is en een alkalische oplossing wordt gebruikt als men een hoge concentratie aan halogenen en zwavel verwacht zodat de geproduceerde zure componenten geneutraliseerd kunnen worden. Als de concentratie aan zwavel hoog is, wordt er 0,5 ml H₂O₂ toegevoegd om de oxidatie van zwavel te vergemakkelijken. Afhankelijk van de calorische waarde wordt er 0,1 -1 g monster afgewogen. Moeilijk verbrandbare monsters vereisen toevoeging van een ontsluitingsversneller. Om te voorkomen dat poederige monsters worden verstoven als de zuurstof wordt toegevoegd wordt er een laagje inert Al₂O₃ toegevoegd. De totale massa mag maximaal 1,5 g bedragen.

De "Schöniger fles verbranding" maakt gebruik van een erlenmeyer. Deze is vervaardigd uit glas met een dikke wand die bestendig is tegen hoge druk. De massa van het monster, 10 à 50 mg, wordt in een filter gevouwen. De filter wordt in een Pt korfje aangebracht. Het uiteinde van het filterpapiertje wordt tussen het gloeifilament gestoken. Hierna wordt de absorptievloeistof (10 ml) in de erlenmeyer aangebracht.

Na de ontsluiting wordt de erlenmeyer geschud om de gassen te doen oplossen in de absorptievloeistof.

3.1.2 EPA method 5050-sept 1994: Bomb preparation method for solid waste¹²

Deze methode beschrijft de bepaling van het totale chloorgehalte in vaste afvalstoffen, olies, brandstoffen en aanverwante materialen. Afhankelijk van de meetmethode kunnen ook andere halogenen (Br^- en F^-), zwavel en stikstof bepaald worden.

Het monster (0,5-1 g) wordt in een bom geoxideerd onder druk van zuurstof (40 atm). Het vrijgezette chloor of ander halogeen wordt geabsorbeerd door een NaHCO_3 / Na_2CO_3 oplossing (10 ml). Voor monsters met een hoog watergehalte is de ontsluiting niet volledig zodat een minerale olie toegevoegd wordt om de ontsluiting te vergemakkelijken. De concentratiebepaling kan met een titratie van AgNO_3 of HgNO_3 gebeuren of met ionenchromatografie.

3.1.3 ASTM D808-2000 Standard test method for chlorine and used petroleum products (bomb method)¹³

Deze methode beschrijft de bepaling van chloor in zowel nieuwe als gebruikte oliën en vetten, die additieven bevatten. Het toepassingsgebied is van 0,1 tot 50% chloor.

Het monster (max. 1g) wordt in een bom geoxideerd onder druk van zuurstof (40 atm). De zo vrijgezette chloor wordt geabsorbeerd in een natrium carbonaat (5 ml Na_2CO_3) oplossing. De hoeveelheid chloor wordt onder de vorm van AgCl neerslag gravimetrisch bepaald. Indien nodig, wordt er witte olie toegevoegd om de ontsluiting van moeilijk oplosbare vaste stoffen te vergemakkelijken. De massa van het monster en de witte olie mag maximaal 1 g zijn.

3.1.4 Vergelijking tussen de 3 verschillende normmethoden

De belangrijkste parameters van de destructiemethode zijn voor de 3 verschillende normen samengevat in Tabel 2.

Tabel 2: Vergelijking tussen de zuurstofbom normmethoden

	prEN14582:2002	ASTM D808-2000	EPA 5050
Parameter	halogenen en zwavel	chloor	chloor
Monsterhoeveelheid	0,1 – 1 g	max. 1 g	max. 1 g
Absorptievloeistof	10 ml H_2O 10 ml $\text{KOH} - \text{NaOH}$ 10 ml $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$	5 ml $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$	10 ml $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$
Reactieversnellers	0,5 g witte olie, glycerol, ethylene, ethanol, benzoëzuur,...	witte olie	0,5 g witte olie bij H_2O conc. >25 %
Bominhoud	≥ 200 ml	300 à 500 ml	≥ 300 ml
Druk	30 à 40 bar	28 à 41 bar afh. Van de bominhoud.	40 bar
Max. totaal gewicht	1,5 g	1,5 g	1,5 g
Overige reagentia	H_2O_2 voor hoge S conc. en Al_2O_3 om opstuiven van poederige monsters te voorkomen	HNO_3 en AgNO_3 voor de bepaling van chloor	/
Afkoelen	> 45 min bij hoge I conc.	> 10 min	> 10 min

	prEN14582:2002	ASTM D808-2000	EPA 5050
Kroesje of capsule	Acetobutyraat capsule Kwarts kroesje	Pt kroesje	Pt, roestvrij staal of ander kroesje
Ontstekingsdraad	Pt of roestvrij staal	Pt	Pt of roestvrij staal

3.2 Compendiummethoden²⁴

CMA/2/II/B.1 Fluoride (met hydrolyse)

Een gehomogeniseerd monster wordt gedroogd, gemalen en homogeen gemengd met een oxidemengsel samengesteld uit vanadium-, silicium- en molybdeenoxide. De aanwezige fluoride ionen worden door een hydrolytische reactie vrijgesteld. Hierbij wordt stoom over het met de oxiden gemengd monster gestuurd bij een oventemperatuur van 1000°C gedurende 1,5 uur. De fluoride ionen in het distillaat worden potentiometrisch met een fluoride-selectieve electrode bepaald. Bij contact van de fluoride selectieve electrode met een waterige oplossing stelt zich tussen de meet- en de referentie electrode een potentiaalverschil in evenredig met het logaritme van de fluoride ionenconcentratie.

CMA/2/III/D Organisch zwavelgehalte in olie

Het oliemonster wordt geoxideerd door verbranding in een bom die zuurstof onder druk bevat. De organische zwavel wordt hierbij omgezet in sulfaationen die met ionenchromatografie worden bepaald.

CMA/2/II/A.3 Gesloten en semi-open microgolfdestructiemethode met salpeterzuur, zoutzuur en waterstoffluoride

Deze methode beschrijft de ontsluitingsprocedure met behulp van een microgolfovensysteem. Zij kan worden toegepast voor ontsluiting van slib, bodem, vliegias, korrelas, afvalstoffen, metaalslakken, filters beladen met stof of vliegias.

Bij de destructie worden de metalen vrijgezet en omgezet in oplosbare zouten zodat zij aansluitend gemeten kunnen worden met inductief gekoppeld plasma atoom emissie spectrometrie (ICP-AES), vlam atomaire absorptie spectrometrie (AAS), atomaire fluorescentie spectrometrie of andere meetmethoden.

CMA/2/II/A.5 Verbrandingswaarde van huisvuil

Deze methode omschrijft de verbranding van afvalstoffen in een calorimetrische bom onder O₂ druk.

4 EXPERIMENTELE OPZET

4.1 Analyse van referentiematerialen

De verschillende ontsluitingsmethoden werden toegepast op diverse referentiematerialen. Deze omvatten steenkolen, sedimenten, oliën, klei, vliegassen, polymeren, een zinkmetaal en een fosfaatgesteente (PO₄-rock). Een overzicht van de gecertificeerde waarden voor F, Cl, Br en S van de referentiematerialen is weergegeven in Tabel 3. Schuin gedrukte waarden zijn indicatieve waarden.

Tabel 3: Overzicht gecertificeerde waarden van de diverse referentiematerialen

Nummer monster	Benaming	Matrix	Ref. waarde F (mg/kg)	Ref. waarde Cl (mg/kg)	Ref. waarde Br (mg/kg)	Ref. waarde S (mg/kg)
1	AOD 1.11	olie	-	9500 ± 50	-	6500 ± 40
2	AOD 1.12	olie	4300 ± 40	-	9500 ± 50	-
7	BCR 461	klei	568 ± 10	<i>119 ± 25</i>	-	-
4	BCSS-1	sediment	-	11200 ± 500	-	3600 ± 50
8	PACS-1	sediment	-	23900 ± 900	-	13200 ± 800
15	GBW07311	sediment	1650 ± 130	290 ± 32	2,3	170 ± 30
3	BCR 180	steenkool	-	593 ± 26	7,3	-
5	BCR 335	steenkool	-	-	-	50800 ± 600
9	BCR 460	steenkool	225	59	-	-
10	BCR 181	steenkool	-	1380 ± 50	34,9	-
11	BCR 182	steenkool	-	3700 ± 70	36,5	-
12	BCR 333	steenkool	-	-	-	13440 ± 260
13	BCR 331	steenkool	-	-	-	4990 ± 100
16	BCR 038	vliegas	538 ± 13	323 ± 22	-	-
19	N1633b	vliegas	-	-	2,9	2075 ± 11
20	N2691	vliegas	-	-	-	8300 ± 500
17	BCR 680	polymeer	-	810 ± 16	808 ± 19	671 ± 71
18	BCR 681	polymeer	-	93 ± 2.8	98 ± 2.8	78 ± 17
14	BCR 032	PO ₄ -rock	40400 ± 600	-	-	7360 ± 320
6	BCR 109	Zn-metaal	81 ± 4	<i>600</i>	-	<i>290000</i>

Italic: niet gecertificeerde waarde

De referentiematerialen zijn reeds gedroogd, gehomogeniseerd en zijn ter beschikking als fijn poeder. Een bijkomende monstervoorbehandeling werd bijgevolg niet uitgevoerd.

4.2 Toegepaste voorbehandeling/ontsluitingsmethoden

Volgende ontsluitingsmethoden werden geëvalueerd voor de bepaling van de halogenen en zwavel in vaste stoffen:

- zuurstofbomverbranding
- hydrolyse
- wickbold
- gesloten microgolfdestructie
- hoge druk verasser (HPA)
- fusie – opgeloste smelt
- fusie – aanmaak van een smeltparel

Voor het uitvoeren van rechtstreekse analyses op het vaste monster met WD-XRF werden tabletten aangemaakt en geanalyseerd.

Een gedetailleerde beschrijving van de toegepaste procedures is terug te vinden in paragraaf 5.

4.3 Analysemethoden

Voor de bepaling van de halogeniden en zwavel in oplossing werd gebruik gemaakt van ionenchromatografie, inductief gekoppeld plasma – optische emissie spectrometrie en doorstroomanalysestelsel. Voor de analyse van de tabletten en de parels werd gebruik gemaakt van de golflengte dispersieve X-stralenfluorescentie (WD-XRF) techniek. In Tabel 4 wordt een overzicht gegeven van de toegepaste analysetechniek voor de desbetreffende parameter.

Tabel 4: Overzicht toegepaste analysetechnieken

Analysetechniek	Medium	F	Cl	Br	I	S
Ionenchromatografie	Oplossing		x	x		x
ICP-AES	Oplossing		x	x	x	x
Doorstroomanalyse	Oplossing	x				
WD-XRF	Vast		x	x	x	x

De IC metingen werden uitgevoerd met een Dionex DX-120 apparaat. Als detectieapparatuur maakt men gebruik van een geleidbaarheidsdetector voor Cl en S, en een UV-VIS detector voor de bromidebepaling. Het meetgebied voor Cl en SO₄ ligt tussen 1 en 10 mg/l, voor Br tussen 0.1 en 1 mg/l.

De metingen van de halogenen en zwavel met ICP-AES werden uitgevoerd met een IRIS Integrid XUV (Thermo Electron). Dit systeem is voorzien om te meten in het laag UV-gebied. Gedurende heel de meting werd het proces afgeschermd van zuurstof omdat zuurstofstraling van het UV-gebied kan absorberen. De golflengten waarbij geanalyseerd werd, zijn de volgende:

- Cl: 134,724 nm (meetgebied: 1 – 50 mg/l)
- Br: 154,065 nm (meetgebied: 1 – 50 mg/l)
- I: 183,038 nm (meetgebied: 1 – 50 mg/l)
- S: 180,731 nm (meetgebied: 0.25 – 16 mg/l)

Alle fluoride metingen werden uitgevoerd met een Skalar doorstroomanalysestelsel. Deze geautomatiseerde procedure is gebaseerd op de Alizarin fluorineblauw methode. Het monster wordt gedestilleerd met H₂SO₄. Fluoride vormt met het Alizarin fluorine blauw-lanthanium reagens een paars-blauw complex. Dit wordt met een fotometer gemeten bij 620 nm. Het meetgebied voor F ligt tussen 0.2 en 1 mg/l,

De WD-XRF analyses werden uitgevoerd met een Bruker SRS 3000 spectrometer uitgerust met SpectraPlus software. Voor het uitvoeren van de XRF analyses werd gebruik gemaakt van een standaardvrij semi-kwantitatief meetprogramma.

4.4 Statistische verwerking

Voor de verschillende parameters wordt per destructiemethode/voorbehandelingsmethode een grafische weergave gegeven van:

- de bekomen concentratierendementen i.e. staafdiagramma's afleesbaar op de x-as
- de bijhorende referentiewaarden van de te bepalen parameter i.e. datapunt afleesbaar op de y-as

De staafdiagramma zijn gegroepeerd per matrixtype en elk matrixtype is in overeenstemming met een specifieke kleur zoals hieronder weergegeven.

<i>Legende</i>			klei		steenkool		polymeer
	olie		sediment		vliegass		varia

De dataset van de gemeten concentraties voor de verschillende uitgevoerde destructiemethoden is toegevoegd in bijlagen.

Additioneel wordt een overzicht toegevoegd van de meetspreidingen bekomen na het uitvoeren van de betreffende destructie in duplo of in 3-voud voor de verschillende referentiematerialen.

Per parameter werd van alle geanalyseerde referentiematerialen tesamen zowel van de bekomen rendementen als van de meetspreiding (bekomen na duplo of in 3-voud uitgevoerde destructies) de mediaan berekend. Aanvullend werd het eerste en derde kwartiel weergegeven. Het kwartiel is een maat voor de spreiding of de variabiliteit van de verdeling. Het eerste kwartiel Q1 komt overeen met het 25^{ste} percentiel en is de waarde waarbij kan gesteld worden dat 25% van de verdeling lager is of gelijk is aan deze waarde. Het tweede kwartiel of het 50^{ste} percentiel is de mediaanwaarde. Het derde kwartiel Q3 is het 75% percentiel en is de waarde waarbij kan gesteld worden dat 75% van de verdeling lager is of gelijk is aan deze waarde. Het verschil tussen het derde en eerste kwartiel (Q3-Q1) is de interkwartielafstand en omvat 50% van de dataset.

5 ANALYSERESULTATEN

5.1 Zuurstofbom verbranding

5.1.1 Methode

De zuurstofbom verbranding werd uitgevoerd zoals beschreven in de ontwerp Europese standaard prEN 14582.¹¹ Het vaste monster werd in een kroesje gebracht en vervolgens in de houder van de calorische bom geplaatst. Een ontstekingsdraad verbond het monster met de elektroden. In de bom werd een absorptievloeistof gebracht en eventueel reactieversnellers. De bom werd onder hoge zuurstofdruk (30 bar) geplaatst en elektrisch ontstoken. De vrijgekomen verbrandingsgassen werden opgevangen in de absorptievloeistof. Na het afkoelen werd de druk geleidelijk aan afgelaten. Alle destructies werden uitgevoerd met een IKA calorimetrische bom. Na bomverbranding werden de monsters geanalyseerd met ICP-AES en met ionenchromatografie.

Deze methode werd geëvalueerd voor de bepaling van F, Cl en S in vaste stoffen en olie. Voornamelijk werd getracht om de bepaling van Cl te optimaliseren.

Voor het bekomen van hoge en reproduceerbare rendementen werden verschillende stappen in het bomverbrandingsproces geëvalueerd en geoptimaliseerd. Volgende bevindingen werden genoteerd en toegepast op de referentiematerialen:

- a. Het gewicht aan monster werd aangepast aan de hoeveelheid aanwezige chloriden. Initieel werd van alle monster ± 0.5 g gedestruerd en opgelost in 100 ml ultrapuur H₂O. Indien de gemeten concentratie aan Cl lager was dan ± 3 mg/l werd meer monster afgewogen (indien nodig in meerdere sequentiële verbrandingsstappen), indien bij de moeilijk verbrandbare materialen de concentratie hoger was dan ± 30 mg/l Cl werd minder monster afgewogen.
- b. Voor de ontsluiting van gemakkelijk verbrandbare monsters zoals steenkool, hout, kolen/slib, olie, polymeren,... werd geen olie toegevoegd. Voor de ontsluiting van moeilijk verbrandbare monsters zoals sedimenten, klei, vliegias, fosfaatgesteente,... werd witte olie (Spex white base) aan het monster toegevoegd.
- c. Voor het uitvoeren van de bomverbranding is het noodzakelijk dat de bom wordt gepositioneerd in een waterbad bij voldoende lage temperatuur ($\pm 4^{\circ}\text{C}$) om mogelijke vervluchtiging van Cl te reduceren.
- d. Om een rendementsverhoging van S te kunnen bekomen werden enkele testen uitgevoerd waarbij H₂O₂ aan de absorptieoplossing werd toegevoegd. H₂O₂ zal het gevormde SO₂ omzetten tot SO₄ zodat er geen vervluchtiging kan plaatsvinden. Deze experimenten toonden geen verhoging van de bekomen S rendementen en werden bijgevolg niet verdergezet.

In Tabel 5 wordt een overzicht gegeven van de uiteindelijke hoeveelheid afgewogen monster en, indien noodzakelijk, de hoeveelheid olie toegevoegd aan het monster.

Tabel 5: Hoeveelheid afgewogen monster en olie bij de bomverbranding

Nummer monster	Benaming	Matrix	Ref. waarde Cl (mg/kg)	Gewicht Monster (g)	Gewicht Olie (g)
1	AOD 1.11	olie	9500 ± 50	0.5 g	-
2	AOD 1.12	olie	-	2 x 0.5g	-
7	BCR 461	klei	119 ± 25	4 x 0.25 g	4 x 0.25 g
4	BCSS-1	sediment	11200 ± 500	0.10 g	0.5 g
8	PACS-1	sediment	23900 ± 900	0.10 g	0.5 g
15	GBW07311	sediment	290 ± 32	4 x 0.25 g	4 x 0.25 g
3	BCR 180	steenkool	593 ± 26	2 x 0.5 g	-
5	BCR 335	steenkool	-	0.5 g	-
				0.1g voor S bepaling	
9	BCR 460	steenkool	59	2 x 0.5 g	-
10	BCR 181	steenkool	1380 ± 50	0.5 g	-
11	BCR 182	steenkool	3700 ± 70	0.5 g	-
12	BCR 333	steenkool	-	2 x 0.5 g	-
				0.5 g voor S bepaling	
13	BCR 331	steenkool	-	2 x 0.5 g	-
16	BCR 038	vliegass	323 ± 22	4 x 0.25 g	4 x 0.25 g
17	BCR 680	polymeer	810 ± 16	2 x 0.35 g	-
18	BCR 681	polymeer	93 ± 2.8	2 x 0.35 g	-
14	BCR 032	PO4-rock	-	4 x 0.25 g	4 x 0.25 g
6	BCR 109	Zn-metaal	600	2 x 0.5 g	-

De algemene procedure van de onderzochte ontsluitingsmethode is samengevat in Tabel 6

Tabel 6: Procedures zuurstofbomverbranding

	Methode B
Massa monster	0,5 g ⁽¹⁾
Massa olie	0.5 g ⁽²⁾
Lengte ontstekingsdraad	12 cm
Capsule	acetobutyraat
Absorptievloeistof	10 ml H ₂ O
Koeltijd	15 min
Zuurstofdruk	30 bar
Eindvolume	100 ml

⁽¹⁾ in functie van aanwezige Cl concentratie

⁽²⁾ enkel bij moeilijk verbrandbare monsters

5.1.2 Resultaten

De analyseresultaten na bomverbranding voor F, bepaald met het doorstroomanalysestelsel, en voor Cl en S, bepaald met ICP-AES, zijn grafisch weergegeven in Figuur 8. Dezelfde destructieoplossingen werden eveneens geanalyseerd met ionenchromatografie voor de bepaling van Cl en S. Deze resultaten zijn weergegeven in Figuur 9. Alle resultaten zijn de gemiddelde meetwaarden van in 3-voud uitgevoerde destructies en de bijhorende analyse. De bekomen meetspredingen worden getoond in Tabel 7. De gedetailleerde analyseresultaten zijn terug te vinden in bijlage 1.

Tabel 7: Meetspreiding van in 3-voud uitgevoerde destructies met bomverbranding

Nummer monster	Matrix	Cl ICP-AES % RSD	Cl IC % RSD	S ICP-AES % RSD	S IC % RSD	F FA % RSD
1	olie	1.9	3.1	2.7	2.3	-
2	olie	20	6.0	2.8	3.1	3.4
7	klei	5.5	25	7.8	8.3	4.6
4	sediment	3.5	3.0	21	22	11
8	sediment	4.2	3.3	2.4	2.8	8.2
15	sediment	7.0	3.4	14	4.3	9.7
3	steenkool	8.8	6.7	1.2	5.2	2.9
5	steenkool	25	10	2.8	3.1	26
9	steenkool	-	-	3.0	2.0	0.3
10	steenkool	5.5	7.1	5.1	0.8	-
11	steenkool	7.5	3.0	7.1	5.8	7.3
12	steenkool	4.1	5.2	1.9	2.4	7.7
13	steenkool	7.0	3.1	4.3	5.2	6.1
16	vliegias	2.8	2.2	6.5	2.3	11
17	polymeer	5.9	3.9	9.0	5.6	-
18	polymeer	32	13	52	20	-
14	PO4-rock	19	12	7.9	9.3	7.6
6	Zn-metaal	9.7	-	6.5	-	43
Mediaan (% RSD)		7.0	4.5	6.5	5.2	7.6
Q1 (25ste percentiel)		4.2	3.1	2.8	2.8	5.0
Q3 (75ste percentiel)		9.7	7.9	7.9	8.3	10

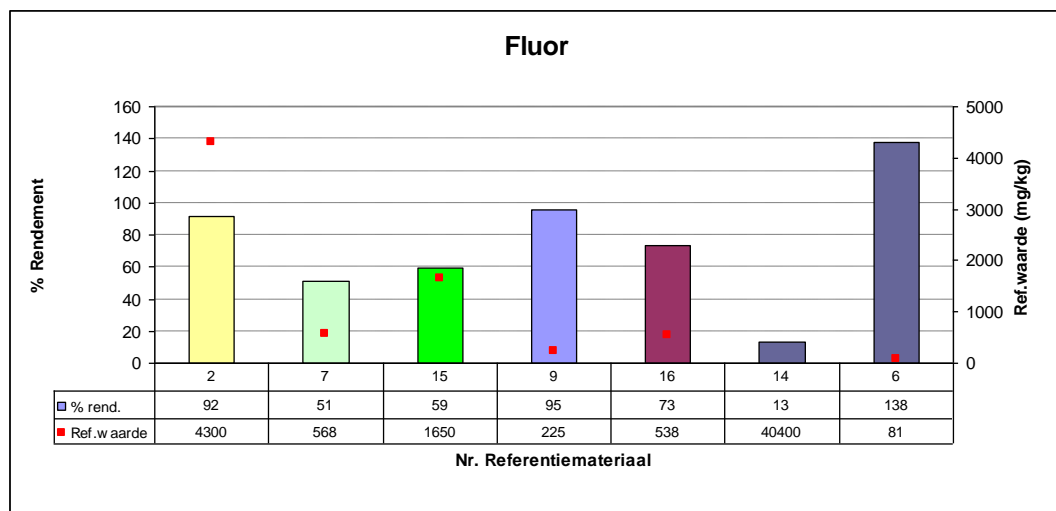
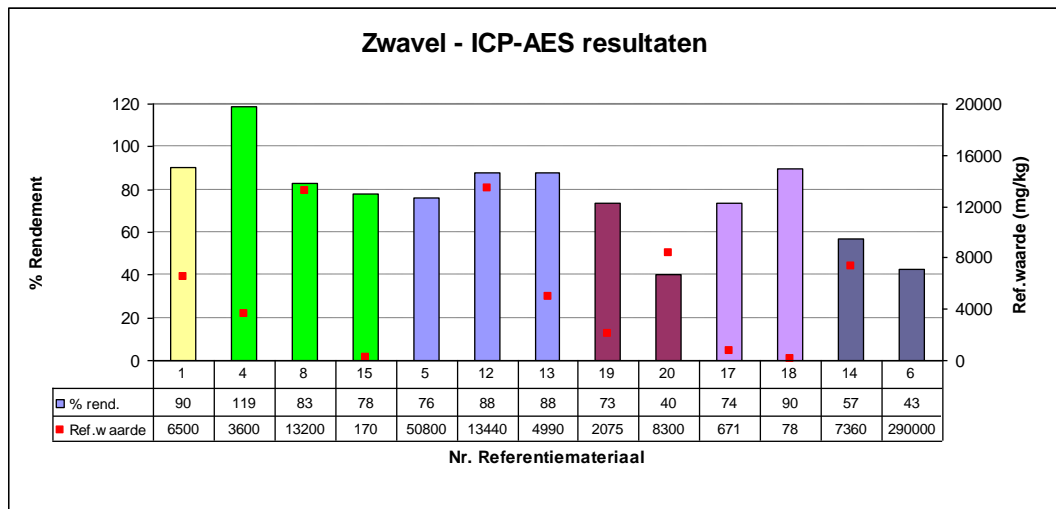
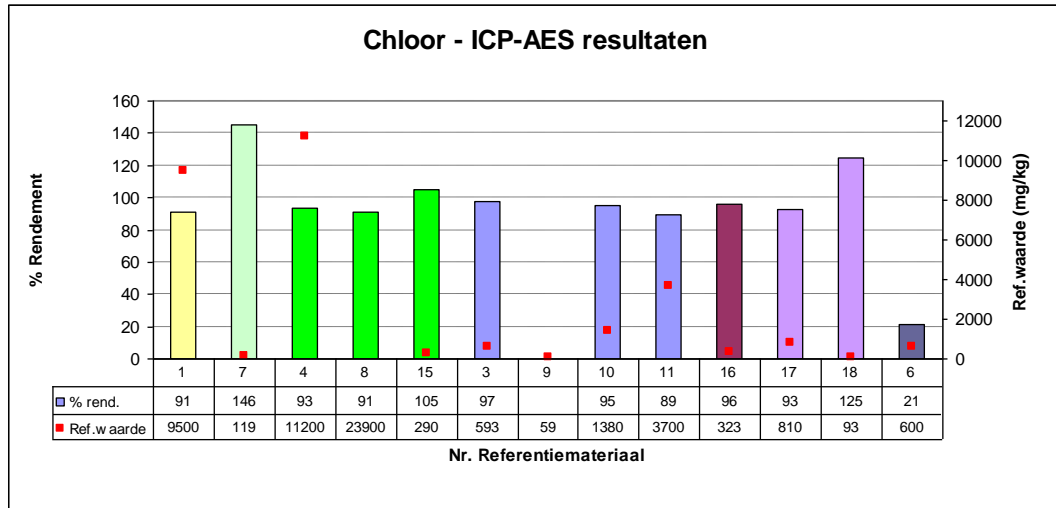
Tussen de bekomen ICP-AES en IC resultaten is er een grote mate van overeenkomst. Enkel bij zeer lage concentratieniveau's (± 100 mg/kg, indien 0.5 g monster wordt afgewogen en de destructieoplossing wordt aangelengd tot 100 ml) kunnen er grotere afwijkingen tussen beide resultaten geobserveerd worden.

Voor de bepaling van Cl ligt de mediaan waarde van de bekomen rendementen bij 94% voor de ICP-AES analyses en bij 97 % voor IC analyses. Alle rendementen liggen tussen 90 – 110%, met uitzondering van enkele uitschieters (klei, polymeer, Zn-metaal). Bij klei en het polymeer kan de afwijking toegeschreven worden aan het laag Cl gehalte en de bijhorende analytische meetfout. Het Zn-metaal monster is echter moeilijk destrueerbaar wat het lage rendement voor Cl verklaart. De meetspreiding liggen voor de meeste monsters beneden 10%. Zoals waarneembaar in Tabel 7, ligt de meetspreiding van de IC analyse lager dan deze van de ICP-AES analyse.

Voor de bepaling van S ligt de mediaan waarde van de bekomen rendementen bij 78% voor de ICP-AES analyses en bij 87 % voor de IC analyses. Alhoewel systematisch lagere rendementen worden bekomen in vergelijking met Cl, zijn de meetspreidingen aanvaardbaar. Dit duidt aan dat de bomverbranding ondanks de verlaagde rendementen reproduceerbaar kan uitgevoerd worden.

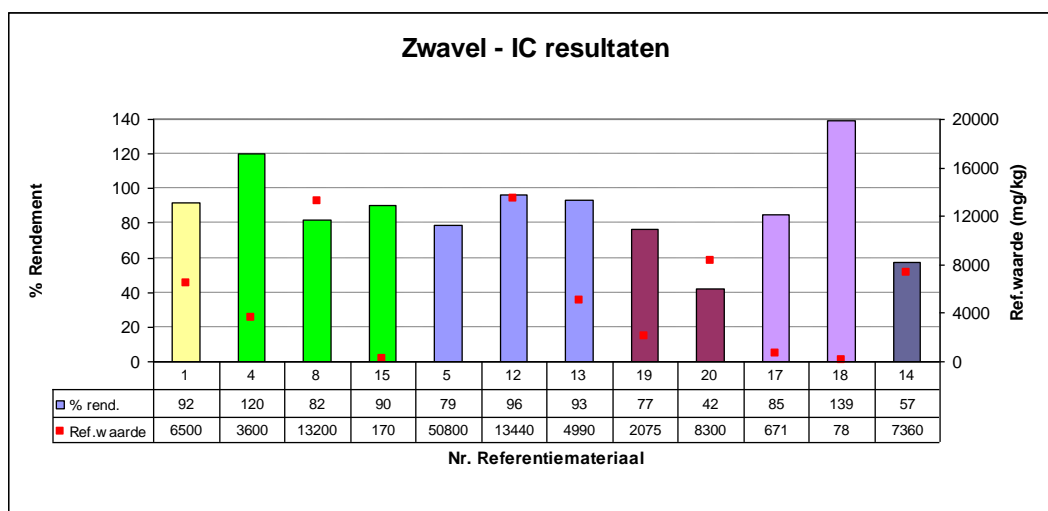
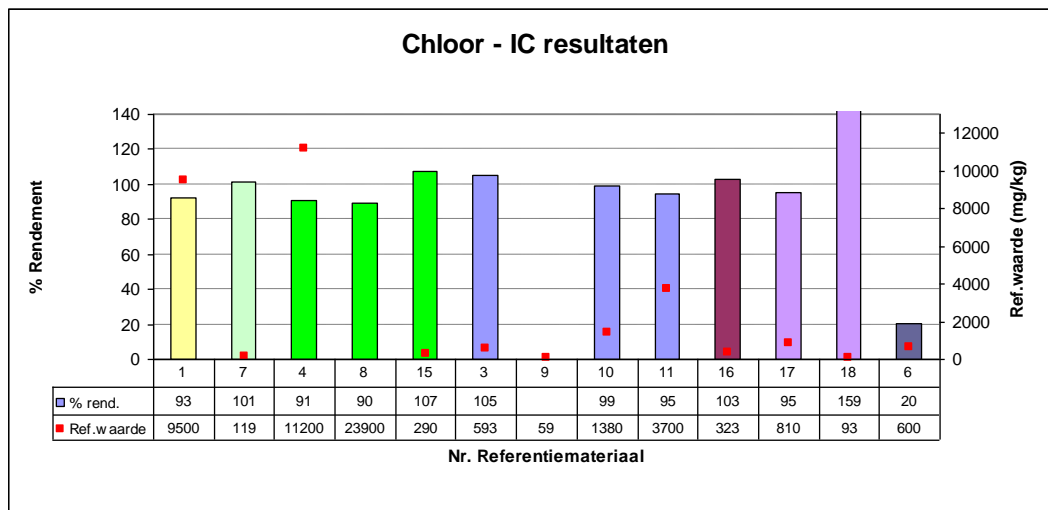
Voor de bepaling van F zijn de bekomen resultaten sterk matrixafhankelijk. Hoge rendementen worden bekomen voor monsters met een hoge calorische waarde i.e. brandstoffen zoals olie en steenkool. Voor moeilijk verbrandbare monsters zoals klei,

sediment, vliegias en fosfaatrots, worden lagere rendementen verkregen. De meetspreiding ligt voor 75% van de monsters lager dan 10%.



Figuur 8: Resultaten (n=3) bomverbranding- ICP-AES resultaten voor Cl en S (methode B)

<i>Legende</i>				
	olie	klei	steenkool	polymeer
		sediment	vliegias	varia



Figuur 9: Resultaten (n=3) bomverbranding – IC resultaten voor Cl en S (methode B)

Legende		klei	steenkool	polymeer
olie	sediment	vliegias	varia	

Invloed van het Cl/S gehalte en de hoeveelheid analysemonster op de analyseresultaten

Bij het uitvoeren van de verschillende experimenten toonden de bekomen resultaten dat de hoeveelheid analysemonster dat wordt gedestruerd, dient bepaald te worden op basis van het aanwezige chloride gehalte. Bij zeer lage Cl concentraties (100 à 200 mg/kg Cl) is het noodzakelijk dat een grotere hoeveelheid monster wordt afgewogen (indien nodig in meerdere sequentiële stappen) om de analytische meetfout te reduceren. Indien 0.5 g monsters wordt gedestruerd en aangelengd tot 100 ml, resulteert een meetverschil van 1.1 mg/l Cl en 1.3 mg/l Cl reeds in een verschil van 40 mg/kg ds, zonder rekening te houden met verschillen in ontsluitingsrendementen. Indien een grotere hoeveelheid monster wordt afgewogen, zal de analytische meetfout reduceren.

Bij de 2 sediment monsters waarbij hoge gehalten aan chloriden aanwezig waren, diende een kleinere hoeveelheid afgewogen te worden om de ontsluitingsrendementen te verhogen. In Tabel 8 kan duidelijk afgelezen worden dat door aanpassing van de hoeveelheid monster de rendementen kunnen stijgen van $\pm 70\%$ naar $\pm 92\%$.

Tabel 8: Cl rendementen i.f.v. de hoeveelheid analysemonster

Nummer monster	Matrix	Gewicht (g)	Eindvolume (ml)	Ref. waarde Cl (mg/kg)	Rend.* (%)
4	sediment	0.5	100	11200	79/57
		0.3	100	11200	83/91
		0.11	100	11200	92/93/98
8	sediment	0.5	100	23900	71/78
		0.3	100	23900	78/85
		0.11	100	23900	92/86/90

* rendementen van destructies in duplo of in 3-voud

Vergelijkbare bevindingen worden bekomen bij de bepaling van S. Bij de steenkoolmonsters diende het initiële gewicht van het monster aangepast te worden om een hoger rendement te kunnen bekomen. In Tabel 9 kan duidelijk afgelezen worden dat door aanpassing van de hoeveelheid monster de rendementen stijgen.

Tabel 9: S rendementen i.f.v. de hoeveelheid analysemonster

Nummer monster	Matrix	Gewicht (g)	Eindvolume (ml)	Ref. waarde S (mg/kg)	Rend.* (%)
5	steenkool	0.5	100	50800	75/68/73
		0.1	100	50800	82/77/78
12	steenkool	2 x 0.5	100	13440	86/86
		0.5	100	13440	94/96/99

* rendementen van destructies in duplo of in 3-voud

5.1.3 Besluit

Voor de bepaling van Cl in afvalstoffen (vaste stoffen en afvalolie) kan de ontwerp Europese normmethode prEN 14582:2002 i.e. verbranding in een calorimetrische bom, weerhouden worden als ontsluitingsmethode. Als analysemethode kan zowel de referentiemethode i.e. ionenchromatografie als de ICP-AES methode toegepast worden. Over de verschillende matrices heen worden hoge en reproduceerbare rendementen bekomen. Hierbij dient wel aandacht besteed te worden aan een correcte uitvoering van de destructiemethode zoals hoeveelheid monster, toevoeging van reactieversnellers, afkoelproces,...

Voor de bepaling van fluor en zwavel in brandstoffen (olie, steenkool) kan de calorimetrische bommethode weerhouden worden als referentiemethode. Hoge en reproduceerbare rendementen worden bekomen voor dit type monsters. Voor de overige monsters (klei, sediment, vliegias,...) worden lage rendementen bekomen.

In onderstaande tabel wordt voor elke parameter een overzicht gegeven van de mediaanwaarde, het eerste kwartiel en het derde kwartiel, zowel voor de bekomen rendementen als voor de meetspreidingen, en dit over de verschillende matrices.

Bomverbranding + ICP-AES analyse (Cl, S) / FA analyse (F)

		Mediaan	Q1	Q3
Chloor	% rendement	94	91	99
	% RSD	7.0	4.2	9.7
Zwavel	% rendement	78	73	88
	% RSD	6.5	2.8	7.9
Fluor	% rendement	73	55	94
	% RSD	7.6	5.0	10

Q1 = 25^{ste} percentiel; Q3 = 75^{ste} percentiel

Bomverbranding + IC analyse (Cl, S)

		Mediaan	Q1	Q3
Chloor	% rendement	97	92	103
	% RSD	4.5	3.1	7.9
Zwavel	% rendement	87	79	94
	% RSD	5.2	2.8	8.3

Q1 = 25^{ste} percentiel; Q3 = 75^{ste} percentiel

De bepalinglimieten zijn afhankelijk van het afgewogen gewicht en het eindvolume:

Bepalinglimieten

	Gewicht	Eindvolume	Chloor	Zwavel	Fluor
	g	ml	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds
IC	0.5	100	200	70	-
ICP-AES	0.5	100	200	50	-
FA	0.5	100	-	-	40

5.2 Hydrolyse

5.2.1 Methode

De hydrolyse ontsluiting werd uitgevoerd zoals beschreven in CMA2/II/B.1.²⁴ De vaste monsters worden gemengd met een oxidemengsel samengesteld uit vanadium-, silicium- en molybdeenoxide. De aanwezige fluoride ionen worden door een hydrolytische reactie vrijgesteld. Hierbij wordt stoom over het met de oxiden gemengd monster gestuurd bij een oventemperatuur van 1000°C gedurende 1,5 uur. In de methode H3 werd als absorptievloeistof 3% H₂O₂ gebruikt om tevens S te bepalen in het gedestrueerde monster. De gedestrueerde monsters werden geanalyseerd met het doorstroomanalysestelsel voor de bepaling van F, en met ICP-AES voor de bepaling van Cl en S.

De procedures van de onderzochte ontsluitingsmethoden zijn samengevat in Tabel 10.

Tabel 10: Procedures hydrolyse

	Methode H1	Methode H3
Massa monster	0,5 g	0,5 g
Reagentia	1.5 g	1.5 g
	V ₂ O ₅ :SiO ₂ :WO ₃	V ₂ O ₅ :SiO ₂ :WO ₃
	1:8:1	1:8:1
Temperatuur	1000°C	1000°C
Medium	luchtatmosfeer	luchtatmosfeer
Tijd	60 à 90 min	60 à 90 min
Absorptievloeistof	H ₂ O	3% H ₂ O ₂
Eindvolume	50 ml	50 ml

5.2.2 Resultaten

De resultaten bekomen na hydrolyse voor de bepaling van F, Cl en S, zoals beschreven in CMA2/II/B.1, zijn weergegeven in Figuur 10 (Methode H1). De resultaten zijn de gemiddelde meetwaarden van in 3-voud uitgevoerde destructies. De bekomen meetspreidingen zijn getoond in Tabel 11. Alle analyseresultaten zijn weergegeven in bijlage 2.

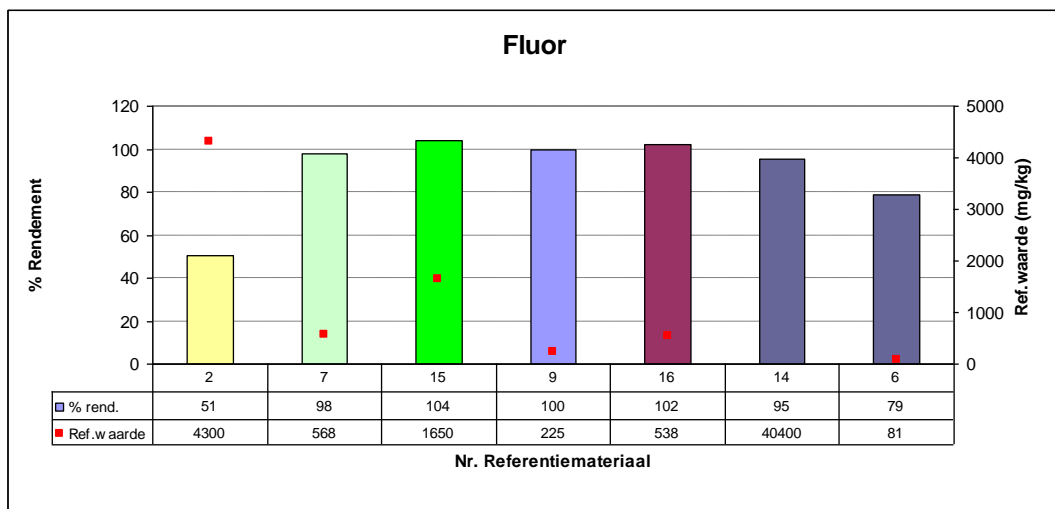
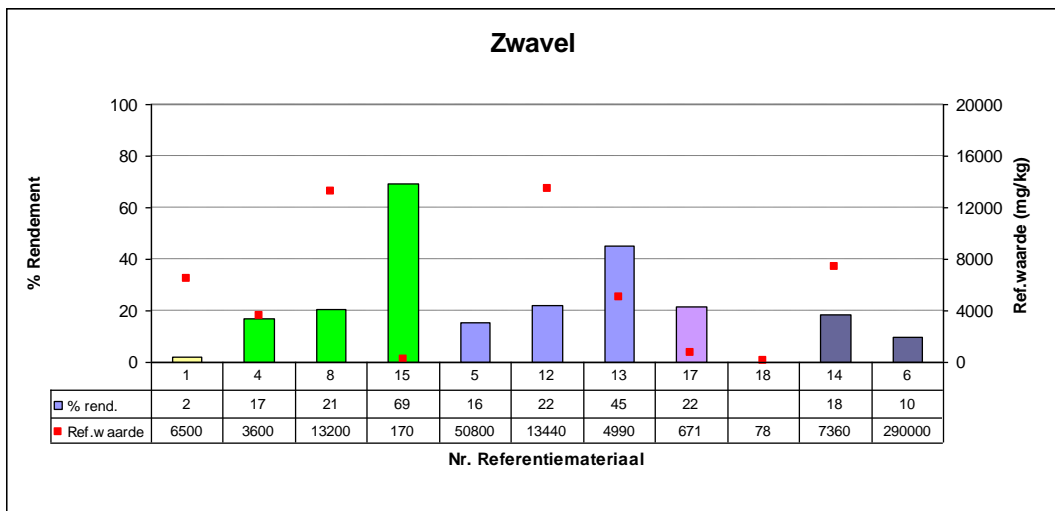
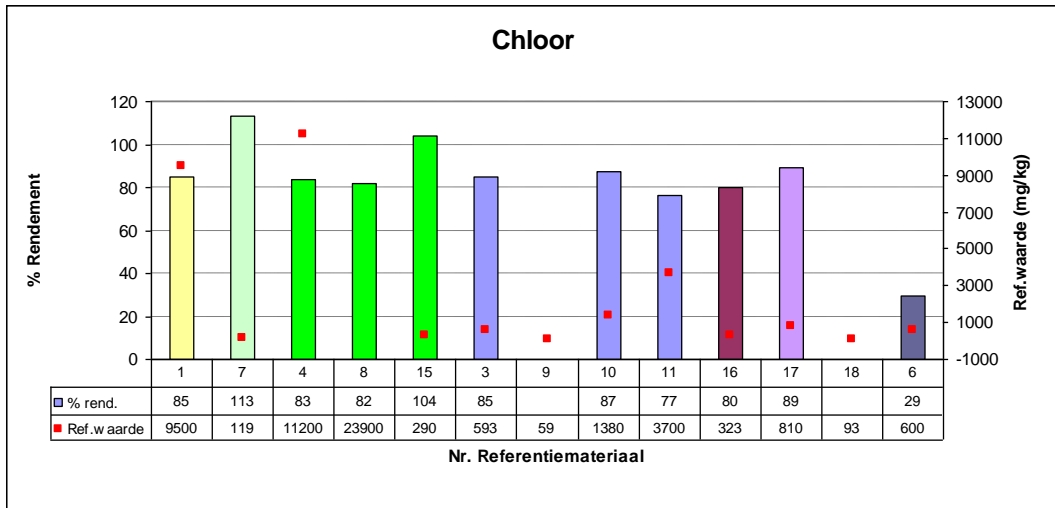
Bij de bepaling van S (methode H1) werden zeer lage destructierendementen bekomen gesitueerd tussen 2 en 69%, gepaard gaande met hoge meetspreidingen (mediaanwaarde: 50%). Om de rendementen van S te verhogen voor de verschillende referentiematerialen werd in de absorptievloeistof 3% H₂O₂ toegevoegd (Methode H3). Alle monsters werden vervolgens in duplo ontsloten. Bij toepassing van deze aangepaste destructiemethode (Figuur 11 en Tabel 11) verhoogden de rendementen voor S naar 48 à 165% en verlaagde de meetspreiding (mediaanwaarde van 24%). Ondanks de verhogingen in de bekomen rendementen tonen de resultaten dat deze methode niet geschikt is om S in vaste monsters te bepalen.

Bij de bepaling van Cl met de hydrolyse ontsluitingsmethode H1 werden voor de verschillende referentiematerialen rendementen tussen 77 en 113% bekomen, met uitzondering van het zeer moeilijk destrueerbaar Zn-metaal (rendement van 29%). De mediaan van de meetspreidingen van de in 3-voud uitgevoerde analyses is 12%. Bij toepassing van de hydrolyse methode H3 werden vergelijkbare rendementen voor Cl bekomen (gelegen tussen 78 en 107%, en een meetspreiding met mediaanwaarde van 4.5%) wat binnen de verwachtingen lag.

Bij de bepaling van F met de hydrolyse ontsluitingsmethode H1 werden voor de matrixtypes klei, sediment, steenkool, vliegias en PO₄-rock rendementen bekomen tussen 95 en 104%, en meetspreidingen met een mediaanwaarde van 5.4%. Voor het moeilijk destrueerbaar Zn-metaal werd een rendement van 79% bekomen (RSD=10%) en voor het oliemonster werd een rendement van ± 50% bekomen (RSD=13%). Bij toepassing van de hydrolyse methode H3 werden vergelijkbare rendementen voor F bekomen, echter de meetspreidingen nemen toe met een factor 2.

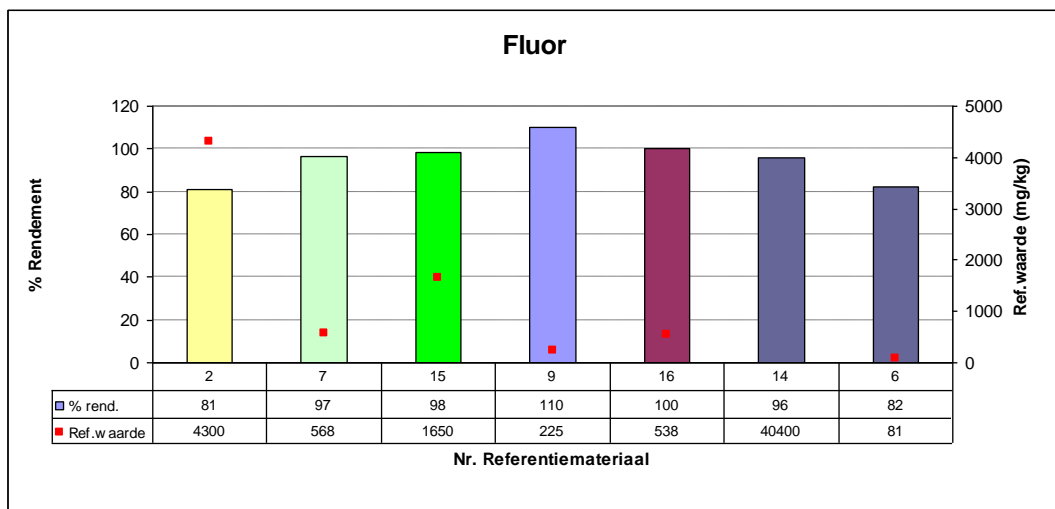
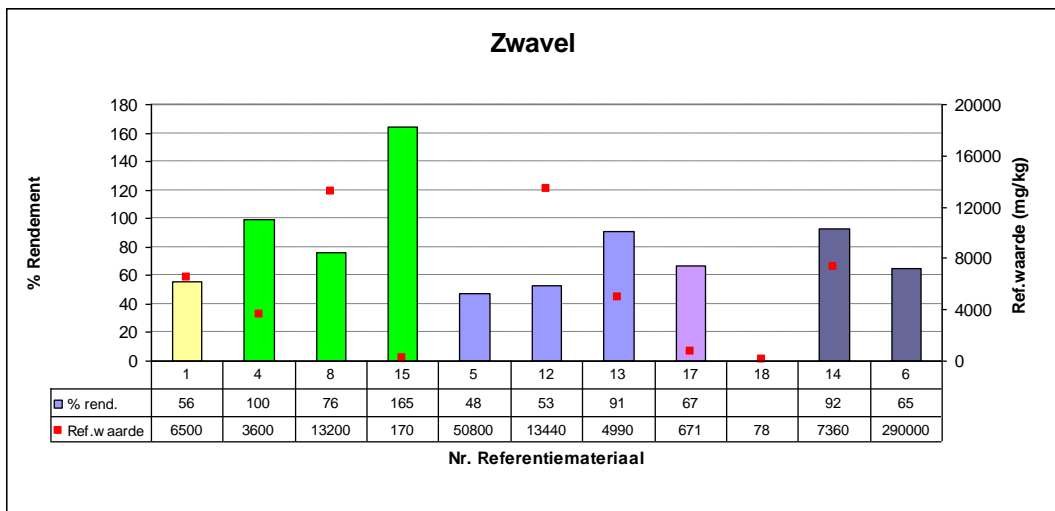
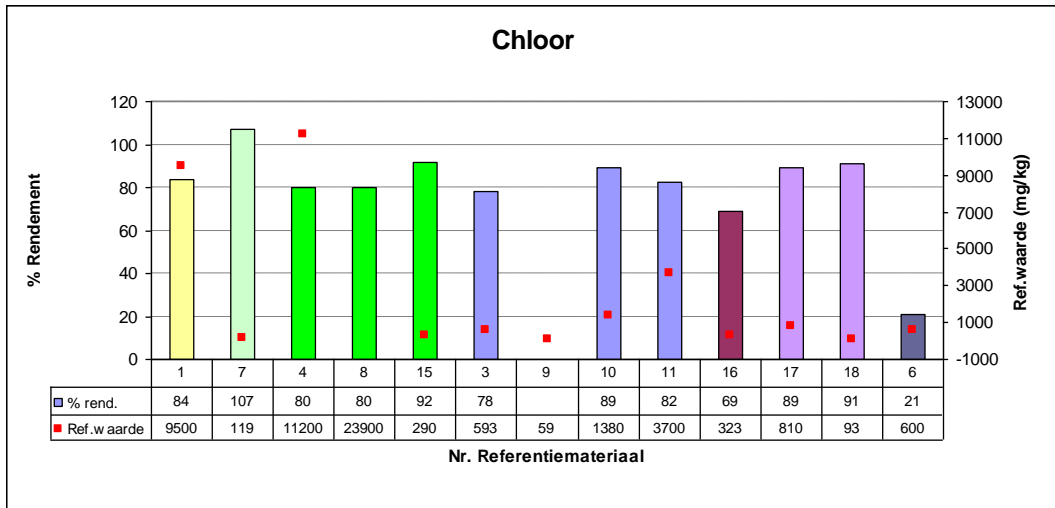
Tabel 11: Meetspreiding van in 3-voud (H1) of in duplo (H3) uitgevoerde destructies met hydrolyse

Nummer monster	Matrix	Cl H1 % RSD	Cl H3 % RSD	S H1 % RSD	S H3 % RSD	F H1 % RSD	F H3 % RSD
1	olie	6.9	0.1	24	0.9	-	-
2	olie	15	-	49	16	13	30
7	klei	32	18	45	7.0	5.9	17
4	sediment	3.3	9.7	56	9.3	1.0	4.8
8	sediment	4.7	4.8	100	10	3.9	10
15	sediment	15	4.5	66	82	1.9	16
3	steenkool	20	2.6	20	24	13	22
5	steenkool	23	-	50	63	2.3	7.2
9	steenkool	-	-	54	2.4	1.9	4.6
10	steenkool	3.1	2.0	69	14	-	1.9
11	steenkool	12	0.1	20	28	4.7	0.8
12	steenkool	22	-	28	47	15	-
13	steenkool	24	2.7	31	45	8.8	18
16	vliegias	3.0	17	84	26	4.9	12
17	polymeer	3.9	5.4	62	39	-	-
14	PO4-rock	-	-	65	29	7.3	6.6
6	Zn-metaal	10	-	85	15	10	-
Mediaan (% RSD)		12	4.5	50	24	5.4	10
Q1 (25ste percentiel)		4.3	2.3	31	9.3	2.7	4.8
Q3 (75ste percentiel)		21	7.6	65	38	9.7	17



Figuur 10: Resultaten (n=3) hydropyrolyse (methode H1)

<i>Legende</i>			klei		steenkool		polymeer
	olie		sediment		vliegias		varia



Figuur 11: Resultaten (n=2) hydroxyrolyse (Methode H3)

<i>Legende</i>					
	olie	klei	sediment	steenkool	polymeer
				vliegias	varia

5.2.3 Besluit

De bekomen resultaten tonen aan dat de hydrolyse methode uitermate geschikt is om F in vaste stoffen te bepalen, minder in afvalolie. Om een hoge reproduceerbaarheid van de methode te bekomen is het aangewezen om H₂O als absorptievloeistof te gebruiken (Methode H1).

Voor de bepaling van Cl in vaste stoffen met de hydrolyse techniek worden rendementen van 80 tot 115% bekomen.

De hydrolyse methode is echter niet geschikt om S in vaste stoffen te bepalen.

In onderstaande tabel wordt voor elke parameter een overzicht gegeven van de mediaanwaarde, het eerste kwartiel en het derde kwartiel, zowel voor de bekomen rendementen als voor de meetspreidingen, en dit over de verschillende matrices.

Hydrolyse (Methode H1)				
		Mediaan	Q1	Q3
Chloor	% rendement	85	81	88
	% RSD	12	4.3	21
Zwavel	% rendement	19	16	22
	% RSD	50	31	65
Fluor	% rendement	98	87	101
	% RSD	5.4	2.7	9.7

Q1 = 25^{ste} percentiel; Q3 = 75^{ste} percentiel
H1 : methode met H₂O als absorptievloeistof

Hydrolyse (Methode H3)				
		Mediaan	Q1	Q3
Chloor	% rendement	83	79	90
	% RSD	4.5	2.3	7.6
Zwavel	% rendement	72	58	92
	% RSD	24	9.3	38
Fluor	% rendement	97	89	99
	% RSD	10	4.8	17

Q1 = 25^{ste} percentiel; Q3 = 75^{ste} percentiel
H3 : methode met 3% H₂O₂ als absorptievloeistof

De bepalingslimieten zijn afhankelijk van het afgewogen gewicht en het eindvolume:

Bepalingslimieten					
	Gewicht	Eindvolume	Chloor	Zwavel	Fluor
	g	ml	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds
IC	0.5	50	100	35	-
ICP-AES	0.5	50	100	25	-
FA	0.5	50	-	-	20

5.3 Wickbold

5.3.1 Methode

De Wickbold destructie werd geëvalueerd voor de bepaling van F, Cl en S in vaste stoffen. Het te analyseren monster wordt in de voorverbrandingseenheid gebracht en opgewarmd tot ongeveer 900°C onder stikstofatmosfeer. Na het bereiken van een temperatuur van 900°C wordt er overgeschakeld van stikstof naar zuurstof om een volledige verbranding te verkrijgen. Hierbij wordt er verder verwarmd tot ongeveer 1000°C. De verbrandingsgassen die tijdens het volledige proces vrijkomen worden naar een zuurstof-waterstofvlam (temperatuur > 2000°C) geleid. In deze vlam worden de verbrandingsgassen verder gedesintegreerd. De te analyseren elementen worden opgevangen in een absorptievloeistof. Als absorptievloeistof werd 0.05M NaOH met 3% H₂O₂ genomen om tevens S te kunnen bepalen in het gedeutereerde monster.

De destructies werden uitgevoerd met een Heraeus V5 uitgerust met een temperatuur gecontroleerde voorverbrandingseenheid BITC-VE. De gedeutereerde monsters werden geanalyseerd met het doorstroomanalysesysteem voor de bepaling van F, en met ICP-AES voor de bepaling van Cl en S.

Er werd geopteerd om de destructietijd in te stellen bij 10 minuten als compromis tussen bepalingslimiet enerzijds en destructierendement anderzijds.

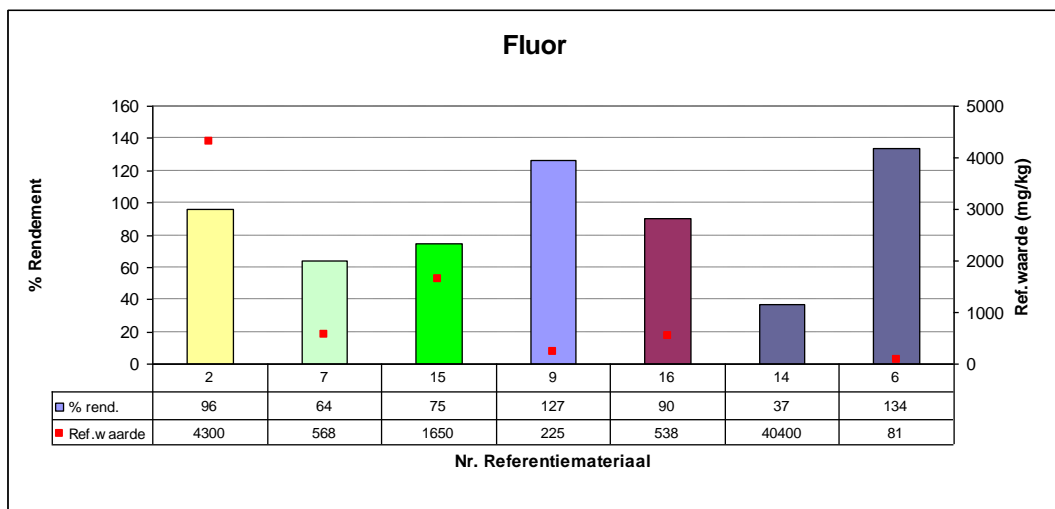
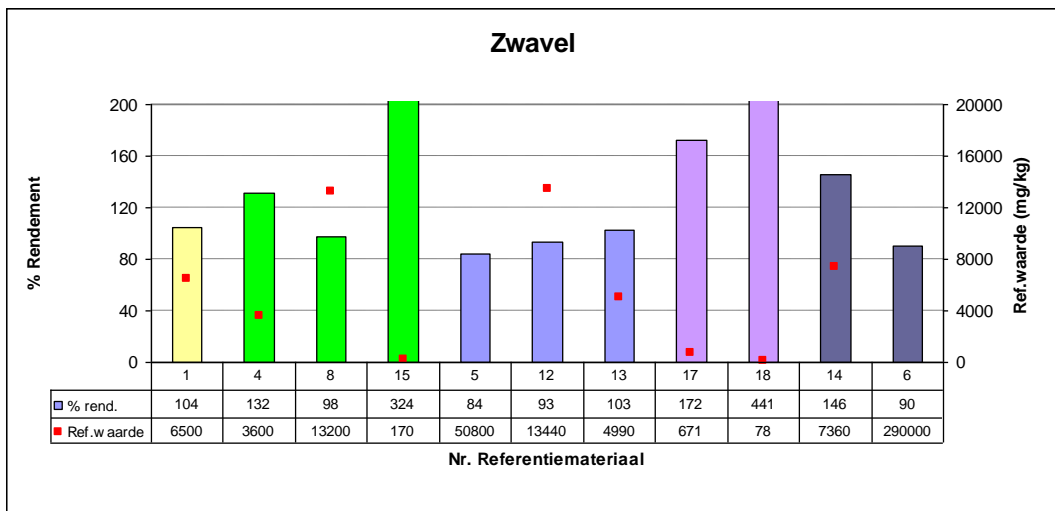
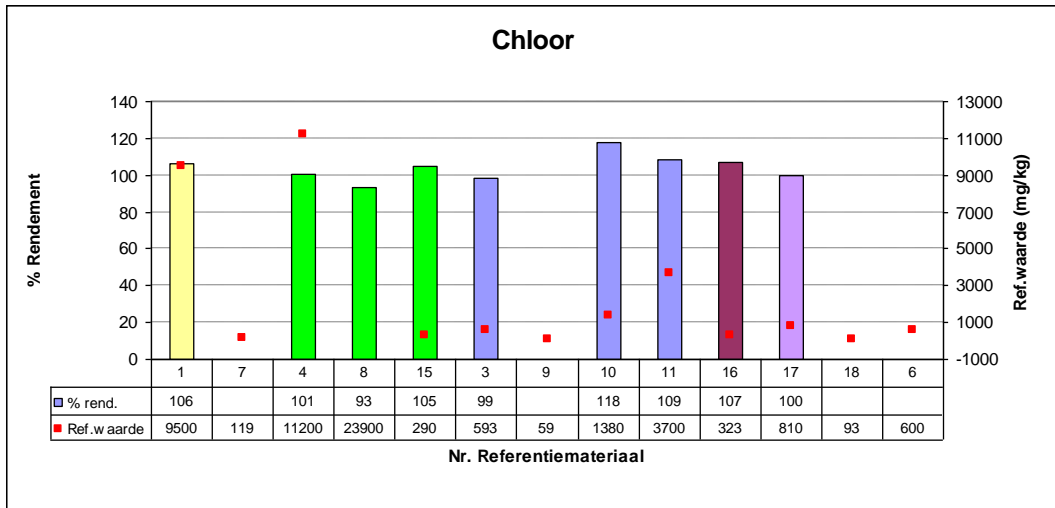
De procedure van de onderzochte ontsluitingsmethoden is samengevat in Tabel 12.

Tabel 12: Procedure Wickbold

	Methode W2
Massa monster	0,5 - 1 g
Reagentia	V ₂ O ₅ :SiO ₂ :WO ₃ 1:8:1
Medium	O ₂ atmosfeer
Temperatuur	1100°C-oven > 2000°C in O ₂ -H ₂ vlam
Tijd	10 min bij 1100°C
Absorptievloeistof	0.05M NaOH + 3% H ₂ O ₂
Eindvolume	250 ml

5.3.2 Resultaten

De resultaten bekomen na wickbold destructie voor de bepaling van F, Cl en S zijn weergegeven in Figuur 12. De resultaten zijn de gemiddelde meetwaarden van in 3-voud uitgevoerde analyses. De meetspreidingen van deze analyses worden getoond in Tabel 13. Alle analyseresultaten zijn terug te vinden in bijlage 3.



Figuur 12: Resultaten (n=3) Wickbold (Methode W2)

<i>Legende</i>			klei	steenkol	polymeer
	olie		sediment	vlieg	varia

Voor de bepaling van Cl met de wickbold ontsluitingsmethoden werden voor de verschillende referentiematerialen rendementen tussen 93 en 118% bekomen. Bij het oliemonster, de sedimenten en het vlieggas werden hierbij meetspreidingen bekomen van 5% en lager tussen de in 3-voud uitgevoerde analyses. Bij de steenkolen werd een hogere meetspreiding tot 25% bekomen. Bij het polymeermonster lag deze bij 12%. Daarenboven ligt de bepalinglimiet vrij hoog gaande van 250 mg/kg tot 2300 mg/kg, afhankelijk van de initieel afgewogen hoeveelheid monster. De bepalinglimiet ligt hoog omdat tijdens de destructie in het absorptievat een aanrijking is van het watergehalte waardoor het eindvolume bij de toegepaste procedure 250 ml bedraagt.

Tabel 13: Meetspreiding van in 3-voud uitgevoerde destructies met wickbold

Nummer monster	Matrix	Cl % RSD	S % RSD	F % RSD
1	olie	4.1	5.7	-
2	olie	-	2.5	2.5
7	klei	-	55	16
4	sediment	4.9	16	21
8	sediment	5.4	5.8	8.3
15	sediment	1.3	16	4.0
3	steenkool	8.4	3.1	36
5	steenkool	-	5.4	14
9	steenkool	-	4.9	19
10	steenkool	24	6.1	-
11	steenkool	12	7.3	6.0
12	steenkool	20	4.7	0.9
13	steenkool	29	6.6	11
16	vlieggas	2.7	3.6	4.4
17	polymeer	12	3.1	-
18	polymeer	-	12	-
14	PO4-rock	-	10	35
6	Zn-metaal	-	2.1	20
Mediaan		8.4	5.7	13
Q1 (25ste percentiel)		4.5	3.9	4.8
Q3 (75ste percentiel)		16	11.5	20

Voor de bepaling van S met de wickbold methode werden zeer uiteenlopende destructierendementen bekomen ondanks het feit dat 3% H₂O₂ was toegevoegd aan de absorptieoplossing. De resultaten tonen duidelijk dat deze methode niet geschikt is om S in vaste monster te meten wanneer een destructietijd van 10 minuten wordt genomen. Verdere optimalisatie zou hier verbetering kunnen brengen, maar werd niet verder onderzocht.

Voor de bepaling van F werden sterk uiteenlopende rendementen bekomen gaande van 37% tot 134%. De lage rendementen zijn toe te schrijven aan een te korte destructieduur. Tijdens deze experimenten werd geopteerd om slechts 10 minuten te destrueren bij 1100°C om het eindvolume te kunnen beperken tot 250 ml. Om hogere rendementen te bekomen voor moeilijk destrueerbare monsters en hoge F concentraties is het noodzakelijk om de destructietijd te verlengen tot 30 à 40 minuten wat resulteert in een eindvolume van 750 à 1000 ml. Hierdoor gaat de detectielimiet drastisch verhoogd worden.

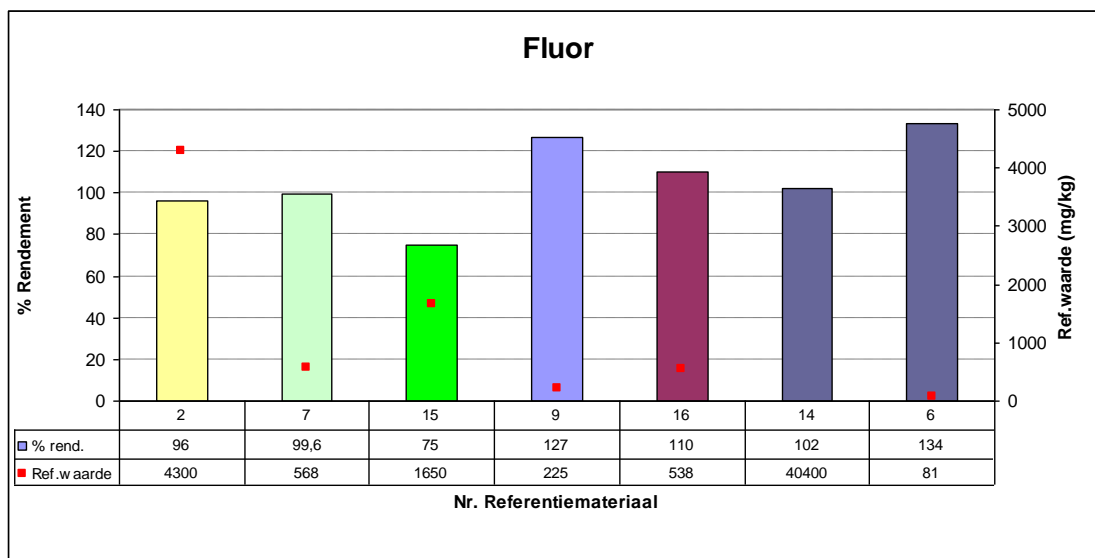
Van de moeilijk destrueerbare monsters met nummer 7 (klei), 16 (vlieggas) en 37 (fosfaatrots) werden een aantal additionele experimenten uitgevoerd waarbij enerzijds het

monstergewicht werd aangepast in functie van de fluorbelading en anderzijds werd de destructietijd verlengd telkens in stappen van 10 minuten. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 14 en Figuur 13.

Hierbij werden hoge rendementen bekomen voor de moeilijk destrueerbare monsters. Uit de resultaten kan besloten worden dat er enerzijds dient rekening gehouden te worden met de aanwezige hoeveelheid fluor in het monster om de massa te bepalen die kan geanalyseerd worden en anderzijds dient bij moeilijk destrueerbare monsters de destructietijd verlengd te worden.

Tabel 14: Resultaten Wickbold met langere destructietijdenvoor monster 7, 16 en 14

	Monster 7 (Klei) 0.5 g		Monster 16 (Vliegass) 0.5 g		Monster 14 (PO ₄ -rock) 0.1 g	
	Conc. (mg/kg ds)	Tot. Rend. (%)	Conc. (mg/kg ds)	Tot. Rend. (%)	Conc. (mg/kg ds)	Tot. Rend. (%)
Fractie 1	121	21	483	90	9390	23
Fractie 2	338	81	95	107	18120	68
Fractie 3	64	92	11	110	11880	98
Fractie 4	43	99.6			1790	102
Fractie 5	< 20				107	102
Fractie 6					< 100	



Figuur 13: Resultaten Wickbold met langere destructietijden voor monster 7, 16 en 14

Legende		klei	steenkool	polymeer
olie	sediment	vliegass	varia	

5.3.3 Besluit

Voor de bepaling van Cl en F in afvalstoffen worden met de Wickbold destructie hoge rendementen bekomen. Nadeel van deze methode is de hogere detectielimiet van 250 mg/kg (0.5 g op 250 ml), inherent verbonden aan de verdunning die optreedt bij langere

destructietijden. Voor de bepaling van F in afvalstoffen werd bij een destructietijd van 10 minuten niet altijd de te verwachten hoge rendementen bekomen. Als reden hiervoor kan worden gesteld dat de toegepaste ontsluitingstijd van 10 minuten te kort was voor de moeilijk verbrandbare materialen (zoals klei, sediment, vliegias, fosfaatrots) om kwantitatief fluor vrij te zetten. Hiervoor diende de destructietijd verlengd te worden tot 30 à 40 minuten.

In onderstaande tabel wordt voor elke parameter een overzicht gegeven van de mediaanwaarde, het eerste kwartiel en het derde kwartiel, zowel voor de bekomen rendementen als voor de meetspreidingen, en dit over de verschillende matrices.

Wickbold (Methode W2)				
		Mediaan	Q1	Q3
Chloor	% rendement	105	100	107
	% RSD	8.4	4.5	16
Zwavel	% rendement	104	95	159
	% RSD	5.7	3.9	12
Fluor	% rendement*	102	98	118
	% RSD	13	4.8	20

Q1 = 25^{ste} percentiel; Q3 = 75^{ste} percentiel
*aangepast gewicht/ destructietijden

De bepalingslimieten zijn afhankelijk van het afgewogen gewicht en het eindvolume:

Bepalingslimieten					
	Gewicht	Eindvolume	Chloor	Zwavel	Fluor
	g	ml	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds
IC	0.5	250	500	170	-
ICP-AES	0.5	250	500	125	-
FA	0.5	250	-	-	100

5.4 Gesloten microgolfdestructie

5.4.1 Methode

De microgolfontsluitingsmethode M1 werd geëvalueerd voor de bepaling van Cl en S in vaste stoffen en olie. De toegepaste methode is gebaseerd op de publicatie van Richter et al.⁸ waarbij het gebruik van HCl wordt vermeden om eveneens Cl te kunnen bepalen.

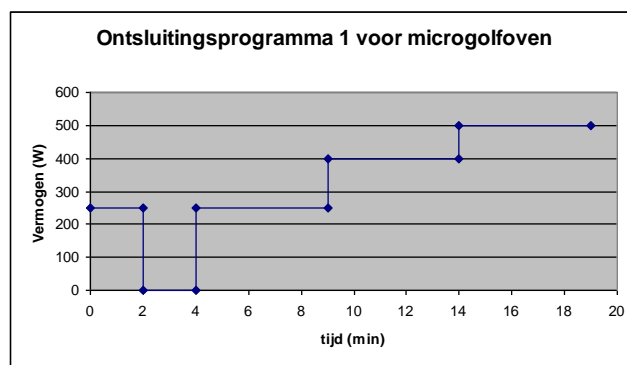
De microgolfontsluitingsmethode M2 is uitgevoerd zoals beschreven in de Europese standaard EN13656⁷ en werd aangewend voor de bepaling van S in vaste stoffen.

Alle destructies werden uitgevoerd met een Milestone, mls 1200 mega, High Performnace Microwave Digestion Unit. De gedestrueerde monsters werden geanalyseerd met ICP-AES.

De procedures van de onderzochte ontsluitingsmethoden zijn samengevat in Tabel 15.

Tabel 15: Microgolfontsluitingsmethoden

	Methode M1	Methode M2
Recipiënt	PTFE bommen	PTFE bommen
Massa monster	0,5 g	0,5 g
Overige reagentia	1 ml H ₂ O ₂ 5 ml HNO ₃ 0.5 ml HF	2 ml HNO ₃ 4 ml HF 6 ml HCl 44 ml H ₃ BO ₃
Ontsluitingsprogramma	1 (Figuur 14)	1 (Figuur 14)
Afkoeltijd	30 min	30 min
Eindvolume	50 ml	100 ml

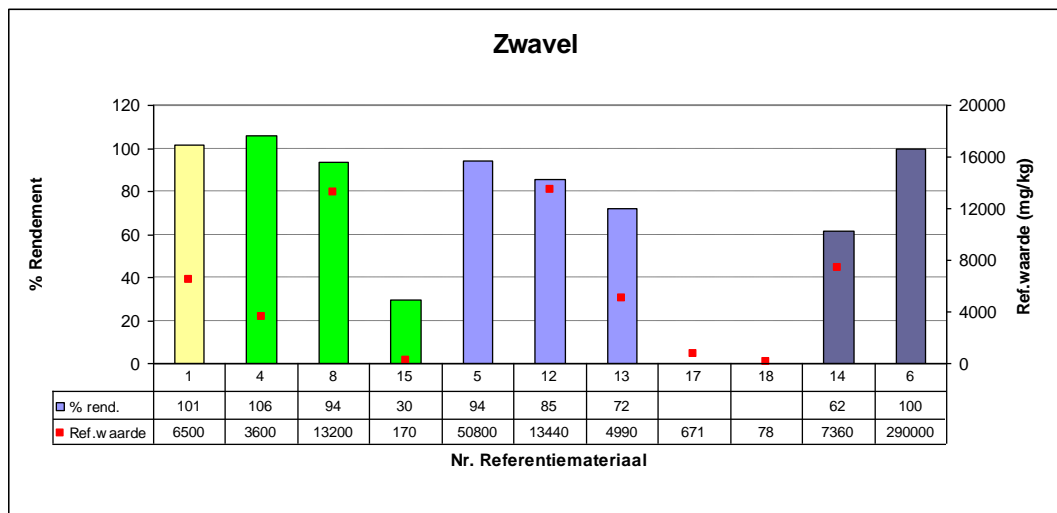
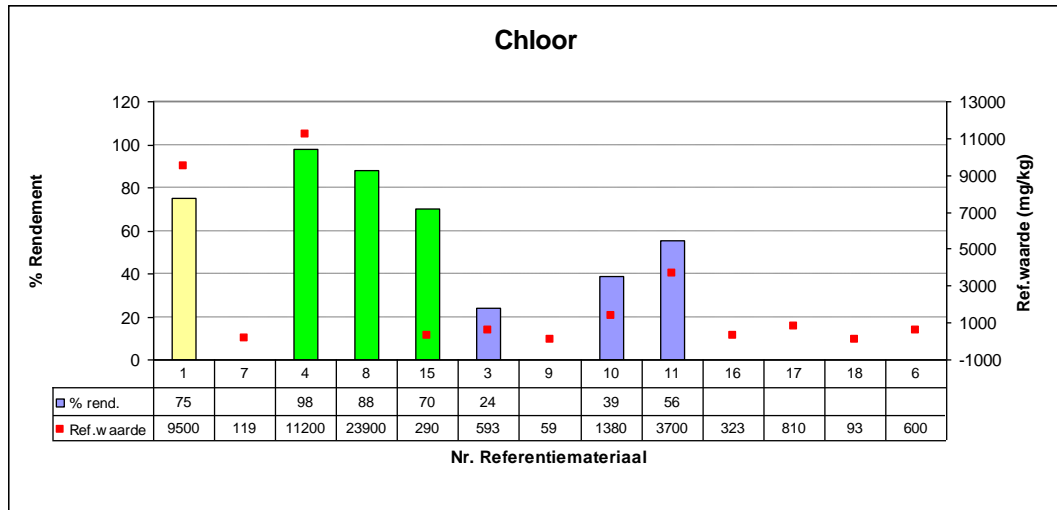


Figuur 14: Microgolfontsluitingsprogramma 1

5.4.2 Resultaten

De resultaten bekomen na toepassing van methode M1 voor de bepaling van Cl en S zijn weergegeven in Figuur 15. Alle analyseresultaten zijn terug te vinden in bijlage 4.

De resultaten tonen voor zowel Cl als S sterk uiteenlopende rendementen. Met de huidige methode is het niet mogelijk om kwantitatief S en Cl te bepalen in afvalstoffen.



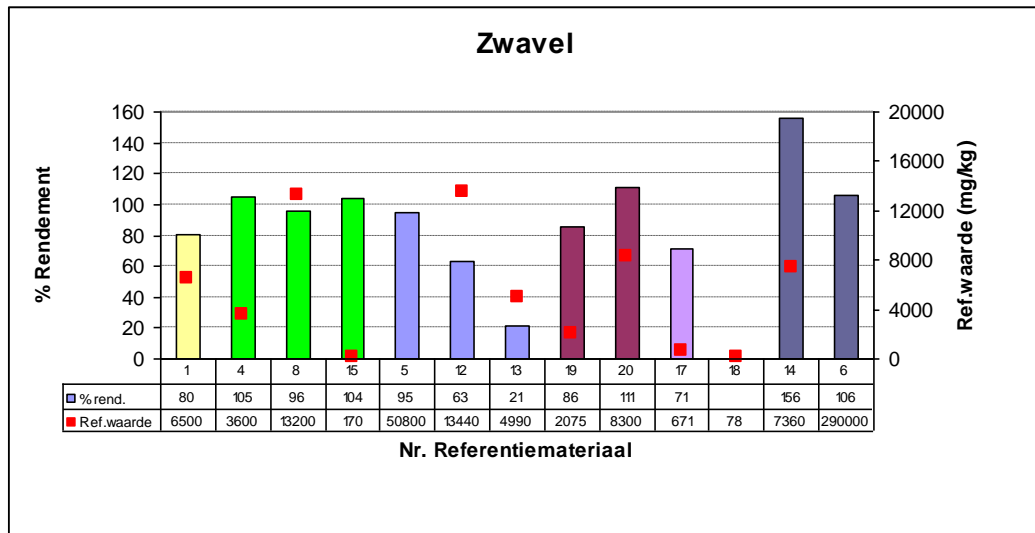
Figuur 15: Resultaten (n=1 of 2) microgolfontsluiting met H₂O₂:HNO₃:HF (Methode M1)

<i>Legende</i>			klei	steenkol	polymeer
	olie		sediment	vlieg	varia

Bijgevolg werd de destructiemethode aangepast waarbij enkel een bepaling van S werd uitgevoerd. De destructie werd uitgevoerd volgens EN13656:2002 met HF:HNO₃:HCl. De resultaten bekomen na toepassing van de methode M2 voor de bepaling van S, zijn weergegeven in Figuur 16. De resultaten zijn de gemiddelde waarden van in duplo uitgevoerde analyses. Alle analyseresultaten zijn terug te vinden in bijlage 4. De meetspreidingen van deze analyses worden getoond in Tabel 16.

Voor de bepaling van S volgens methode M2 worden hoge rendementen bekomen voor moeilijk verbrandbare materialen zoals sediment, vlieg, Zn-metaal. Bij gemakkelijk verbrandbare materialen zoals olie, steenkool, polymeren,... worden onvolledige rendementen bij de destructie bekomen mogelijk door onvolledige afbraak van de koolstof matrix. Zwavel is immers in steenkool verbonden aan 3 fasen nl. de sulfaat mineralen, de sulfide mineralen (hoofdzakelijk pyriet, FeS₂) en de organische matrix.²⁵ Tijdens de destructie blijft er steeds een restfractie achter en bij monster met voornamelijk zwavel gebonden aan de organische matrix is het mogelijk dat de destructie niet voldoende rigoreus

is om alles in oplossing te krijgen. Bijgevolg kan bij dit type matrix deze methode niet worden aanbevolen als referentiemeetmethode.



Figuur 16: Resultaten (n=2) microgolfontsluiting met HNO₃:HCl:HF (Methode M2)

Legende	
	olie
	sediment
	klei
	steenkool
	vliegias
	polymeer
	varia

Tabel 16: Meetspreiding van in duplo uitgevoerde microgolf zuurdestructies

Nummer monster	Matrix	S % RSD
1	olie	5.2
2	olie	82
7	klei	32
4	sediment	5
8	sediment	1.5
15	sediment	16
3	steenkool	11
5	steenkool	7.9
9	steenkool	2.3
10	steenkool	9.7
11	steenkool	13
12	steenkool	22
13	steenkool	83
16	vliegias	13
19	vliegias	0.4
20	vliegias	0.1
17	polymeer	20
18	polymeer	-
14	PO4-rock	26
Mediaan		12
Q1 (25ste percentiel)		5.1
Q3 (75ste percentiel)		22

5.4.3 Besluit

Voor de bepaling van S in moeilijk verbrandbare materialen zoals sedimenten, vliegassen, ... kan de microgolf zuurdestructie methode met HF:HNO₃:HCl weerhouden worden als referentiemethode. Bij de bepaling van S in steenkool, olie, ... is deze destructiemethode niet aanbevolen of dient minder te worden afgewogen om de koolstof matrix efficiënter te kunnen afbreken.

In onderstaande tabel wordt voor elke parameter een overzicht gegeven van de mediaanwaarde, het eerste kwartiel en het derde kwartiel, zowel voor de bekomen rendementen als voor de meetspreidingen, en dit over de verschillende matrices.

Microgolfontsluiting (Methode M2)				
		Mediaan	Q1	Q3
Zwavel	% rendement	95	78	105
	% RSD	12	5.1	22

Q1 = 25^{ste} percentiel; Q3 = 75^{ste} percentiel

De bepalingslimiet is afhankelijk van het afgewogen gewicht en het eindvolume. Bij een monsterhoeveelheid van 0.5 g en een eindvolume van 100 ml bedraagt de bepalingslimiet 50 mg S/kg ds.

5.5 High Pressure Asher (HPA)

5.5.1 Methode

Deze ontsluitingsmethode werd geëvalueerd voor de bepaling van Cl en S in vaste monsters. De toegepaste methoden zijn gebaseerd op de publicaties van Richter et al.⁸ (methode A1 en A2) en Naozuka et al.¹⁰ (methode A5). Bij de hoge druk verasser of High Pressure Asher (HPA) wordt onder verhoogde druk (ongeveer 130 bar) en onder verhoogde temperatuur (tot 320 °C) waarbij op conventionele manier wordt verwarmd, het vaste monster (0.1 – 1g) ontsloten.

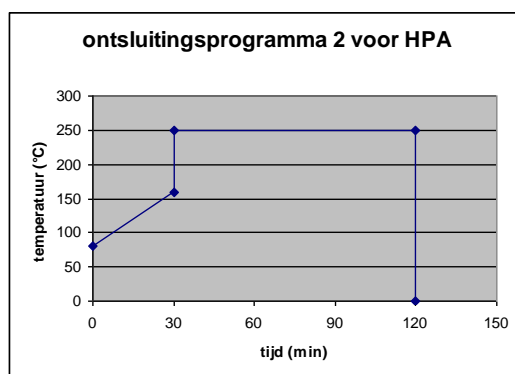
De destructies werden uitgevoerd met een Anton Paar HPA-S High Pressure Asher. De gedestrueerde monsters werden geanalyseerd met ICP-AES.

De procedures van de onderzochte ontsluitingsmethoden zijn samengevat in Tabel 17.

Tabel 17: HPA ontsluitingsmethoden

	Methode A1	Methode A5
Recipiënt	koolstof	kwarts
Massa monster	0,2 g	0.25 g
Reagentia	2,5 ml HNO ₃ 0,25 ml HF	4 ml HNO ₃ * 0.5 ml H ₂ O ₂ 1 ml 1M AgNO ₃
Ontsluitingsprogramma	2 (Figuur 17)	240°C, 90 min
Druk autoclaaf	100 bar	100 bar
Eindvolume	25 ml	50ml

* reactiemengsel wordt voorafgaandelijk gehomogeniseerd in een ultrasoonbad gedurende ½ uur.



Figuur 17: HPA ontsluitingsprogramma's 2

Bij methode A5 werd het destruaat na de ontsluiting gecentrifugeerd gedurende 15 minuten aan 2500 tpm. Vervolgens werd de gevormde neerslag gewassen met ultrapuur water en nogmaals gecentrifugeerd (2x). Tenslotte werd de neerslag opgelost in 2 ml 25 % NH₃ en aangelengd tot 50 ml. De gedestrueerde monsters werden gemeten met ICP-AES voor de bepaling van Cl en S.

5.5.2 Resultaten

Methode A1 beschrijft een zure destructie met HNO₃ en HF bij een ontsluitingstemperatuur van 250°C. Uit de rendementen van de ontsloten referentiemonsters (zie Tabel 18) blijkt dat slechts een aantal monsters voor zwavel voldoende hoge waarden bereiken. De overige rendementen wijken te zeer af. Ook de rendementen van Cl laten duidelijk zien dat methode A1 geen reproduceerbare en accurate methode is.

Tabel 18: Ontsluiting met HPA – Methode A1

	Matrix	#res.	Ref.waarde Cl (mg/kg)	Conc. Cl (mg/kg)	Rend. Cl %	#res.	Ref.waarde S (mg/kg)	Conc. S (mg/kg)	Rend. S %
1A1_1	olie	1	9500	5964	63	1	6500	6016	93
4A1_1	sediment	1	11200	1970	18	1	3600	3645	101
8A1_1	sediment	1	23900	5218	22	1	13200	10851	82
5A1_1	steenkool					1	50800	23481	46
10A1_1	steenkool	1	1380	426	31				
11A1_1	steenkool	1	3700	795	21				
12A1_1	steenkool					1	13440	13340	99
13A1_1	steenkool					1	4990	4637	93
14A1_1	PO4-rock					1	7360	5465	74
6A1_1	Zn-metaal					1	290000	210926	73

De invloed van de ontsluitingstemperatuur op het rendement van Cl werd nagegaan. Hiervoor werden een aantal specifieke monsters klaargemaakt. Een bepaalde hoeveelheid KCl (5g/l KCl) standaardoplossing werd toegevoegd aan twee matrices i.e. zeer zuiver kwartzand (SiO₂) en actieve kool, waarvan blanco's gemeten werden. Ook werd simultaan een hoeveelheid KCl standaardoplossing in duplo ontsloten zonder SiO₂ of actieve kool te gebruiken. Een beschrijving van de monsters is weergegeven in Tabel 19.

Tabel 19: Beschrijving aanmaak testmonsters

Koolstofbuisje (nr.)	SiO ₂ (g)	Actieve kool (g)	KCl (ml)	Milli Q H ₂ O (ml)	
1	0,2	/	1	/	
2	/	0,2	1	/	
3	0,2	/	/	1	blanco
4	/	0,2	/	1	blanco
5	/	/	1	0,2	
6	/	/	1	0,2	

De ontsluitingen met de HPA werden vervolgens uitgevoerd bij de volgende temperaturen: 120°C, 150°C, 180°C en 250°C. De rendementen, waar nodig blanco gecorrigeerd, zijn weergegeven in Tabel 20. De resultaten tonen dat Cl bevattende monsters het best ontsloten wordt bij een ontsluitingstemperatuur van 120 °C.

Tabel 20: HPA ontsluitingsrendementen i.f.v. de temperatuur

Koolstofbuisje (nr)	120 °C	150 °C	180 °C	250 °C
1	98%	90%	67%	43%
2	119%	40%	45%	63%
5	103%	74%	71%	36%
6	98%	89%	76%	44%

Uit de bekomen resultaten kan worden afgeleid dat voor de kwantitatieve bepaling van Cl een lagere destructietemperatuur van 120°C noodzakelijk is, terwijl voor de bepaling van S een hogere temperatuur van ± 250 °C gewenst is om hoge ontsluitingsrendementen te bekomen. Hoge ontsluitingsrendementen voor zowel zwavel als chloor volgens bovenstaande procedures is niet haalbaar in één methode. Bijgevolg werd overgestapt naar een nieuwe methode waarbij de chloriden in eerste fase worden neergeslagen met AgNO₃ en waarbij vervolgens een destructie wordt uitgevoerd bij 240°C om de zwavel kwantitatief vrij te zetten.

Methode A5 beschrijft een zuurdestructie met HNO₃ en H₂O₂ in combinatie met AgNO₃. De destructie werd bij 240°C uitgevoerd in kwarts recipiëntenⁱⁱⁱ. Tijdens de destructie werd een neerslag van AgCl gevormd. De gevormde neerslag werd gewassen met ultrapuur water en vervolgens opgelost in 25% NH₃. Van deze oplossing werd zowel het gehalte aan Cl en S (fractie 1) bepaald. De bovenstaande fractie na wassing werd telkens gecollecteerd en uiteindelijk aangelengd tot 100 ml. Van deze oplossing werd eveneens het zwavelgehalte (fractie 2) bepaald. De som van fractie 1 en 2 is de uiteindelijke concentratie van zwavel in het monster.

De resultaten bekomen na destructie volgens methode A5 voor de bepaling van Cl en S zijn weergegeven in Figuur 18. De resultaten zijn de gemiddelde meetwaarden van in 3-voud uitgevoerde analyses. De meetspreidingen van deze analyses worden getoond in Tabel 21. Alle analysesresultaten zijn terug te vinden in bijlage 5.

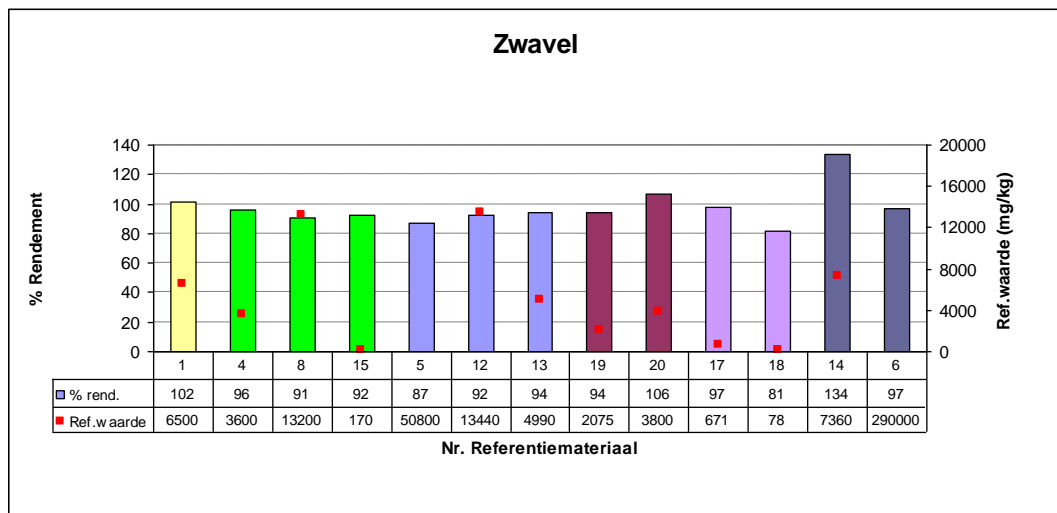
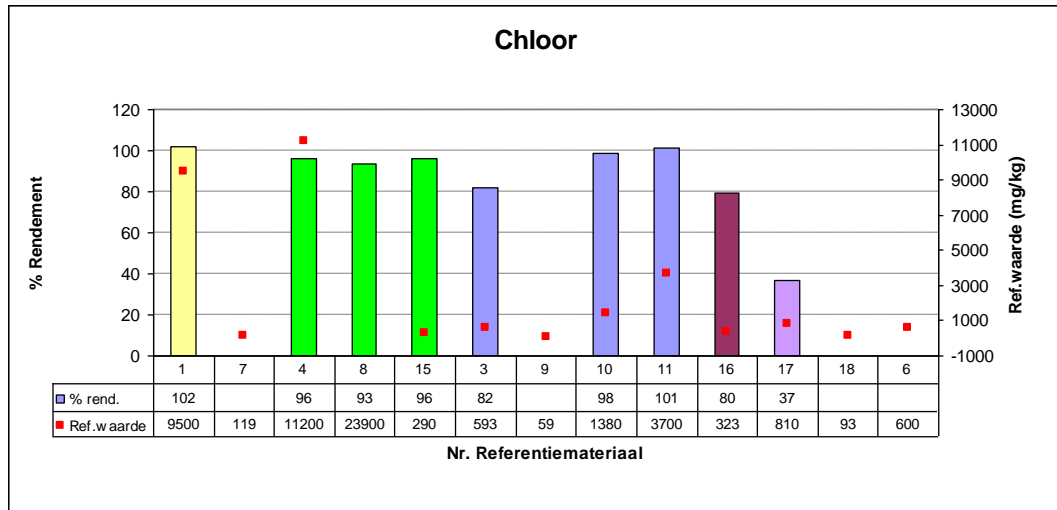
ⁱⁱⁱ Een beperkt aantal experimenten uitgevoerd bij 280°C resulteerden in verlies van Cl door vervluchtiging.

Tabel 21: Meetspreiding van in 3-voud uitgevoerde destructies met hoge druk verasser (Methode A5)

Nummer monster	Matrix	Cl – A5 % RSD	S – A5 % RSD
1	olie	6.3	4.1
2	olie	-	6.4
4	sediment	1.6	8.6
8	sediment	1.5	6.9
15	sediment	7.2	6.1
3	steenkool	9.7	7.3
5	steenkool	-	2.1
9	steenkool	-	8.5
10	steenkool	3.5	4.3
11	steenkool	0.9	7.3
12	steenkool	9.4	3.2
13	steenkool	8.3	2.3
16	vliegass	7.5	3.1
19	vliegass	-	4.6
20	vliegass	-	7.9
17	polymeer	13	3.3
18	polymeer	-	6.3
14	PO4-rock	8.2	7.2
6	Zn-metaal	-	5.1
Mediaan		7.4	6.3
Q1 (25ste percentiel)		3.1	3.9
Q3 (75ste percentiel)		8.6	7.5

Voor de bepaling van Cl worden, met uitzondering van het polymeer monster, hoge en reproduceerbare rendementen bekomen. Meetspreidingen lager dan 10 % worden immers bekomen. Bij het polymeermonster was tijdens de destructie visueel waarneembaar dat het monster niet werd opgelost.

Voor de bepaling van S worden hoge en reproduceerbare rendementen bekomen voor alle type monsters. De mediaanwaarde van de bekomen rendementen en de meetspreidingen bedraagt 94 %, respectievelijk 6.3%.



Figuur 18: Resultaten (n=3) hoge druk verasser HPA (Methode A5)

<i>Legende</i>			klei	steenkol	polymeer
	olie		sediment	vlieg	varia

5.5.3 Besluit

Als alternatieve ontsluitingsmethode kan de hoge druk verasser (high pressure asher, HPA) volgens methode A5 weerhouden worden voor de bepaling van chloor en zwavel in afvalstoffen. De methode omvat een destructie met HNO_3 , H_2O_2 en AgNO_3 bij 240°C gedurende 90 minuten en een druk van 100 bar. Als analytische bepalingsmethode dient ICP-AES te worden toegepast. Deze ontsluitingsmethode resulteert, met uitzondering voor de bepaling van chloor in een polymeer matrix, in hoge en reproduceerbare rendementen. Echter kan deze methode op dit moment niet worden weerhouden als referentiemethode gezien zowel de bepaling van chloride met ICP-AES als ontsluiting met HPA gespecialiseerde apparatuur vereist die (doorgaans) niet aanwezig is in de erkende laboratoria.

In onderstaande tabel wordt voor elke parameter een overzicht gegeven van de mediaanwaarde, het eerste kwartiel en het derde kwartiel, zowel voor de bekomen rendementen als voor de meetspreidingen, en dit over de verschillende matrices.

Hoge druk verasser HPA (Methode A5)				
		Mediaan	Q1	Q3
Chloor	% rendement	96	82	98
	% RSD	7.4	3.1	8.6
Zwavel	% rendement	94	92	97
	% RSD	6.3	3.9	7.5

Q1 = 25^{ste} percentiel; Q3 = 75^{ste} percentiel

De bepalingslimieten zijn afhankelijk van het afgewogen gewicht en het eindvolume:

Bepalingslimieten (Methode A5)				
	Gewicht	Eindvolume	Chloor	Zwavel
	g	ml	mg/kg ds	mg/kg ds
ICP-AES	0.5	50	100	-
ICP-AES	0.5	100	-	50

5.6 Fusie – opgeloste smelt

5.6.1 Methode

Deze ontsluitingsmethode werd geëvalueerd voor de bepaling van F, Cl en S in vaste monsters.

In methode O1 werd als flux een mengsel van Na₂CO₃ (suprapur) en K₂CO₃ (suprapur) gebruikt in een gewichtsverhouding 55%:45%. Deze mengflux heeft een laag fusiepunt (500°C) zodat vluchtige componenten kunnen gemeten worden. Aan het monster werd eveneens ZnO toegevoegd om te voorkomen dat het fluoride sterk gebonden zou zijn als siliciumfluoride in het onoplosbare carbonaatresidu. M.a.w. het ZnO gaat siliciumzuur neerslaan tijdens het uitlogen zodat fluoride vrij in de oplossing aanwezig is. De testen werden uitgevoerd met een Claisse Fluxy smeltapparaat.

De gedestruerde monsters werden geanalyseerd met het doorstroomanalysestelsel voor de bepaling van F, en met ICP-AES voor de bepaling van Cl en S.

De procedure van de onderzochte ontsluitingsmethode is samengevat in Tabel 22.

Tabel 22: Procedure opgeloste smelt

	Methode O1
Massa monster	0,4 g
Massa flux	0,2 g
	Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃
Overige reagentia	0,8 g ZnO
Kroesje	Pt: Au (95%:5%)
Ontsluitingsprogramma	1 (Tabel 23)

Methode O1	
Apparaat	Claisse Fluxy
Oplosvloeistof	Warm ultrapuur H ₂ O
Filtratie	Membraanfilter
Eindvolume	50 ml

Tabel 23: Ontsluitingsprogramma Claisse fluxy smeltapparaat

Stap	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
S	00	10	10	30	40	50	20	10	00	00
G	15	15	15	25	30	35	30	30	00	00
T	0005	0000	0130	0030	0130	0500	0005	0000	0001	0000

Met: S = rotatiesnelheid van de kroesjes

G = gasdebiet

T = tijdsduur per stap in minuten (2 eerste cijfers) en seconden (2 laatste cijfers)

5.6.2 Resultaten

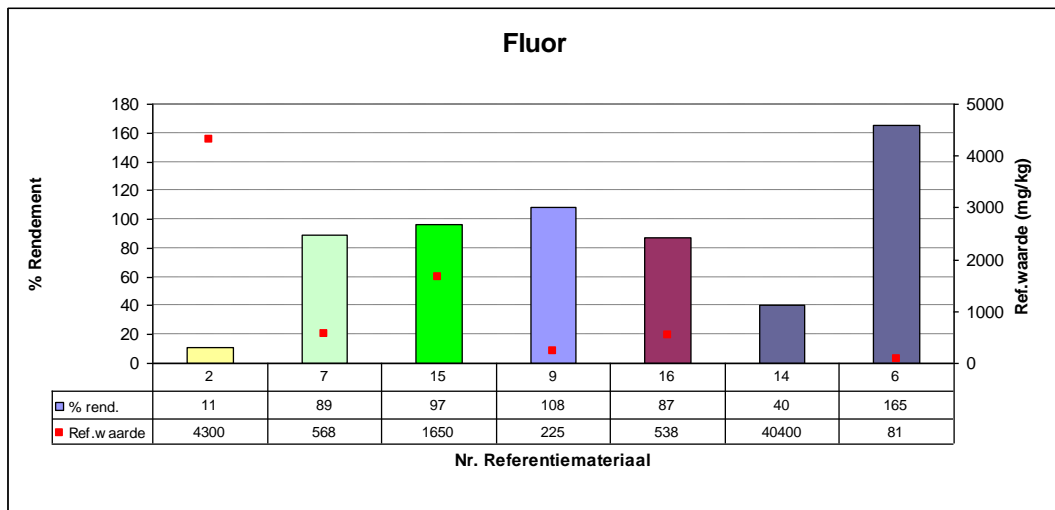
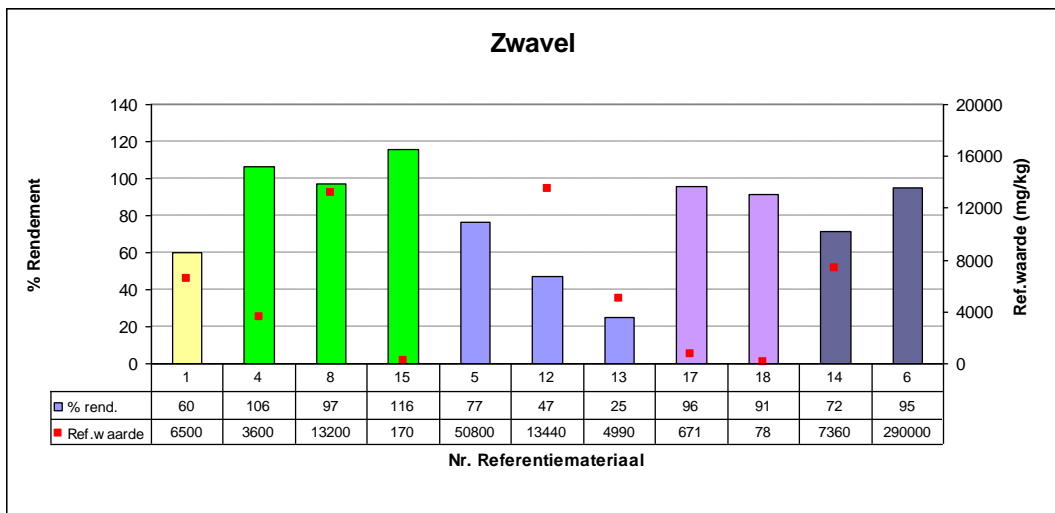
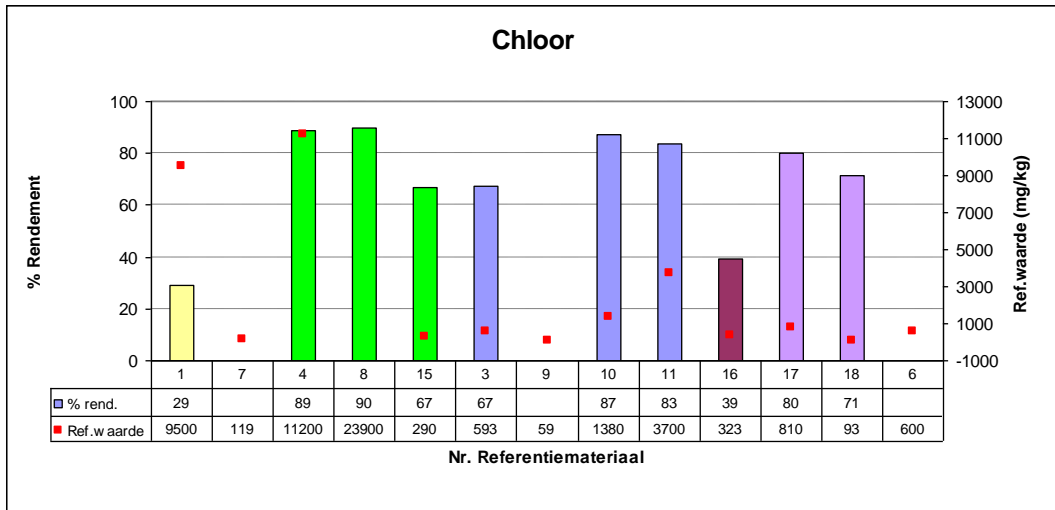
De resultaten bekomen bij de opgeloste smelt ontsluitingstechniek en na analyse met ICP-AES zijn weergegeven in Figuur 19. De resultaten zijn meetwaarden bekomen na 1 analyse of een duplo analyse. Alle analyseresultaten zijn terug te vinden in bijlage 6.

De bekomen rendementen voor zowel Cl, S als F zijn sterk uiteenlopend.

Bij de bepaling van Cl in de referentiemonsters worden rendementen bekomen variërend tussen 30 en 90%. Bij analyse van sedimenten en steenkolen worden voor Cl rendementen bekomen tussen 67 en 90%.

Bij de bepaling van S fluctueren de rendementen tussen 25 en 106%. Bij analyse van sedimenten en de polymeren worden hogere rendementen bekomen, gelegen tussen 97-116% en 91-96% respectievelijk. Analyse van steenkolen daarentegen resulteert slechts in een maximaal rendement van 77% voor S.

Bij de bepaling van F in de monster worden rendementen bekomen gaande van 11% voor olie tot 165% voor een Zn-metaal. Bij de analyse van een steenkoolmonster en een sedimentmonster, telkens slechts 1 monster, wordt een rendement bekomen van 108% en 97% respectievelijk.



Figuur 19: Resultaten (n=1 of 2) opgeloste smelt (Methode O1)

<i>Legende</i>			klei	steenkool	polymeer
	olie		sediment	vliegass	varia

5.6.3 Besluit

De bepaling van Cl, S en F in de referentiemonsters resulteert in onbetrouwbare en niet reproduceerbare resultaten, onafhankelijk van het matrixtype. Omwille van de slechte resultaten werd geen verder onderzoek verricht op deze ontsluitingstechniek.

In onderstaande tabel wordt voor elke parameter een overzicht gegeven van de mediaanwaarde, het eerste kwartiel en het derde kwartiel, voor de bekomen rendementen en dit over de verschillende matrices.

Opgeloste smelt (Methode O1)				
		Mediaan	Q1	Q3
Chloor	% rendement	76	67	86
Zwavel	% rendement	91	66	96
Fluor	% rendement	89	64	102

Q1 = 25^{ste} percentiel; Q3 = 75^{ste} percentiel

De bepalingslimieten zijn afhankelijk van het afgewogen gewicht en het eindvolume:

Bepalingslimieten					
	Gewicht	Eindvolume	Chloor	Zwavel	Fluor
	g	ml	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds
ICP-AES	0.5	50	100	25	-
FA	0.5	50	-	-	125

5.7 Fusie – analyse van smeltparels

5.7.1 Methode

Deze ontsluitingsmethode werd geëvalueerd voor de bepaling van Cl en S in vaste monsters. Om een parel aan te maken is het noodzakelijk dat het monster volledig gesmolten is. Indien er kleine partikels achterblijven in de smelt, zal bij het afkoelen de parel barsten. Bijgevolg werd het smeltproces uitgevoerd bij 1200°C gebruikmakend van het fluxmengsel lithiumtetraboraat:lithiummetaboraat in een verhouding 66%:34%. Ammoniumjodide werd toegevoegd als lossingsmiddel.

Het smeltapparaat is een Philips Perl'X 3. De gedestrueerde monsters werden geanalyseerd met WD-XRF voor de bepaling van Cl en S.

De procedure voor de aanmaak van de smeltparel is samengevat in Tabel 24.

Tabel 24: Procedure aanmaak smeltparel

Methode S1	
Voorbehandeling monster	1000°C, 4 uur
Kroesje en mal	Pt: Au (95%:5%)
Massa monster	1.6g verast monster
Reagentia	8 g flux LiT:LiM (66:34) 200 µl NH ₄ I (1g/100 ml)

Methode S1	
Temperatuur	1200°C
Tijd	10 min
Diameter parel	40 mm

5.7.2 Resultaten

Op een beperkt aantal monsters werden WD-XRF analyses uitgevoerd na aanmaak van smeltparels. Deze resultaten, weergegeven in Tabel 25, tonen aan dat tijdens het smeltproces bij 1200°C grote verliezen optreden van zowel Cl als S.

Tabel 25: WD-XRF resultaten van de smeltparels (Methode S1)

	Matrix	#res.	Ref.waarde Cl (mg/kg)	Conc. Cl (mg/kg)	#res.	Ref.waarde S (mg/kg)	Conc. S (mg/kg)	Rend. S %
4S1_1	sediment	1	11200	< 130	1	3600	501	14
8S1_1	sediment	1	23900	< 130	1	13200	1140	9
15S1_1	sediment	1	290	< 130				
14S1_1	PO4-rock				1	7360	6950	94
19S1_1	vliegias				1	2075	130	6
20S1_1	vliegias				1	8300	6620	80

5.7.3 Besluit

De bekomen WD-XRF resultaten van de smeltparels tonen aan dat de toegepaste methode voor het bepalen van Cl en S in vaste monsters resulteert in verliezen. Om de methodiek van de smeltparel te kunnen toepassen, dient er een verdere optimalisatie van het smeltproces uitgevoerd te worden. Om de mogelijke verliezen te reduceren is een pre-oxidatiestap bij 400 à 500°C nodig, eventueel met toevoeging van een oxidans zoals NaNO₃. Vervolgens kan een fusie worden uitgevoerd bij hogere temperatuur. Echter gezien deze techniek niet beschikbaar is in de meeste laboratoria, werd geen verder onderzoek verricht.

5.8 Analyse van tabletten met WD-XRF

5.8.1 Methode

Deze methode werd geëvalueerd voor de bepaling van Cl en S in vaste monsters. Aan 10 g monster werd 1 g wax^{iv} toegevoegd. Dit mengsel werd vervolgens gehomogeniseerd met behulp van een trilmolen. De trilmolen laat telkens 2 maalbekers trillen aan een ingestelde frequentie en tijd. De maalbekers bevatten het te analyseren bodemstaal en 2 keramische parels die de homogenisatie bevorderen. De insteltijd is 2 min, de optimale frequentie is 20 Hz. Het gebruik van deze trilmolen komt de reproduceerbaarheid van de metingen ten goede omdat een goede homogeniteit wordt verkregen.

^{iv} Wax is een organische koolwaterstofverbinding die onder andere paraffine bevat. De wax stoort niet bij de metingen omdat C, H en O niet kunnen gemeten worden met XRF.



Figuur 20: Trilmolen

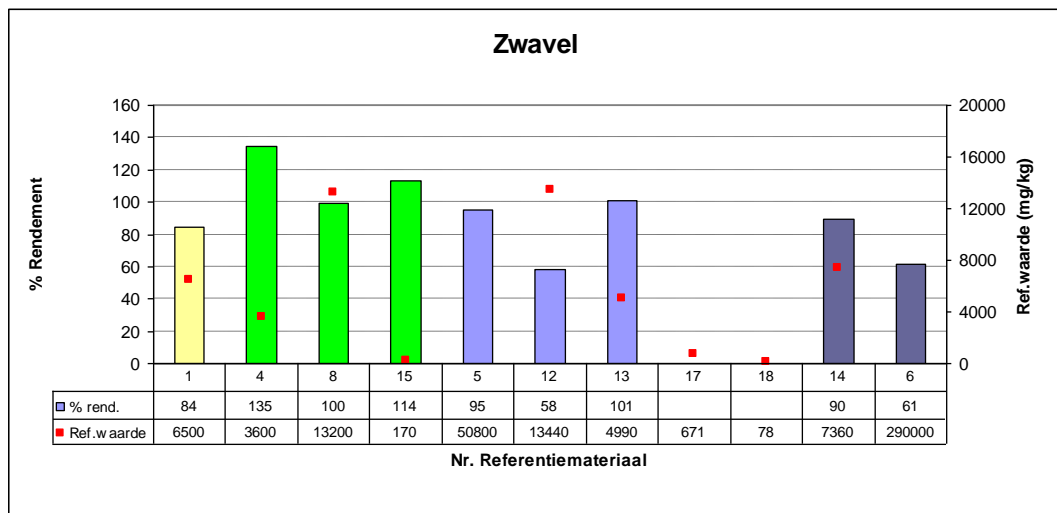
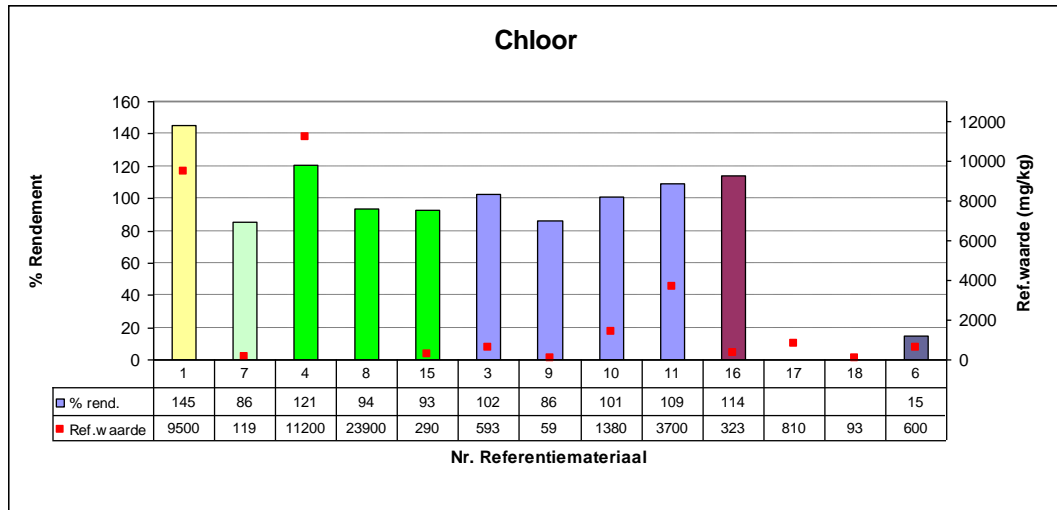
Het gehomogeniseerde mengsel (wax + monster) werd vervolgens in een metalen houder tot een tablet geperst onder een constante druk van 25 ton. De tabletten werden geperst met behulp van een semi-automatische drukpers van het merk Herzog (HTP 40). Deze methode werd aangeduid als T1. De gedestrueerde monsters werden geanalyseerd met WD-XRF voor de bepaling van Cl en S.

5.8.2 Resultaten

De WD-XRF resultaten van Cl en S voor de referentiemonsters, gemeten als tablet, zijn weergegeven in Figuur 21. Het grote voordeel van deze techniek is dat ze niet onderhevig is aan destructierendementen. De bekomen resultaten zijn meetwaarden bekomen na 1 analyse of een duplo analyse. Alle analyseresultaten zijn terug te vinden in bijlage 7.

Bij de bepaling van Cl worden, met uitzondering van het oliemonster en het Zn-metaal, hoge rendementen bekomen variërend tussen 85 en 120%. Duplo analyses van een aantal monsters bevestigen de reeds bekomen meetwaarden.

Bij de bepaling van S op de verschillende referentiematerialen worden grotere rendementspreidingen bekomen gaande van 58 tot 135%. De bekomen resultaten kunnen bijgevolg enkel als indicatief beschouwd worden.



Figuur 21: WD-XRF resultaten (n=1 of 2) van tabletten (Methode T1)

<i>Legende</i>			klei		steenkool		polymeer
	olie		sediment		vliegias		varia

5.8.3 Besluit

De bepaling van Cl in de referentiemonsters met de WD-XRF en geanalyseerd als tablet resulteert in hoge rendementen (85-120%). De bepaling van S daarentegen kan enkel als indicatief beschouwd worden.

In onderstaande tabel wordt voor elke parameter een overzicht gegeven van de mediaanwaarde, het eerste kwartiel en het derde kwartiel, zowel voor de bekomen rendementen als voor de meetspreidingen, en dit over de verschillende matrices.

WD-XRF analyses van tabletten (Methode T1)

		Mediaan	Q1	Q3
Chloor	% rendement	101	90	111
	% RSD	13	5.9	19
Zwavel	% rendement	95	84	101
	% RSD	15	13	16

Q1 = 25^{ste} percentiel; Q3 = 75^{ste} percentiel

De bepalingslimiet voor de WD-XRF analyse is matrixafhankelijk en is voor S en Cl ongeveer gesitueerd tussen 50 en 100 mg/kg ds.

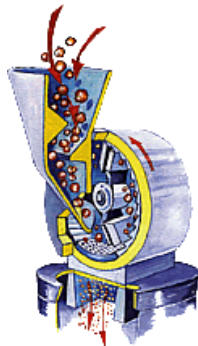
6 ANALYSE VAN HOUTMONSTERS

Van de verschillende te analyseren matrices zijn er referentiematerialen ter beschikking voor het uitvoeren van een vergelijkende studie voor de bepaling van halogenen en zwavel. Gezien geen referentiemateriaal aanwezig is voor de bepaling van chloride op hout kan men enkel de waarden gemeten met de verschillende analysetechnieken onderling vergelijken.

6.1 Experimentele opzet

Voor deze studie werden 13 reële houtmonsters (20033181-20033194, 20034948-20034950) geselecteerd. Het betrof fijn gemalen houtmonsters ($< 250 \mu\text{m}$), met uitzondering van de monsters 20033190-94 en 20034948-20034950.

De groffe houtmonsters werden voorbehandeld met een slagkruismolen. In de slagkruismolen gebeurt het vermalen door slag-, impact- en schaarwerking. Het monster komt via de vultrechter direct in de maalkamer terecht. Daar wordt het door het slagkruis gegrepen en tussen de slagplaten van het kruis en de getande maalinzet gemalen. Zodra de stukjes kleiner zijn dan de mazen van de gebruikte bodemzeef, vallen ze erdoor en komen in de opvangbak terecht. Voor de voorbehandeling van de houtmonsters werd een eerste fractie afgezeefd op $750 \mu\text{m}$ en vervolgens werd deze verder verfijnd en afgezeefd op $250 \mu\text{m}$ tot een analyseportie van 50 gram werd bekomen.



Figuur 22: Slagkruismolen (Cross beater mill)

Voor de bepaling van Cl in de houtmonsters werden volgende ontsluitingsmethoden geëvalueerd:

- zuurstofbom destructie (calorimetrische bom) - Tabel 26
- hoge druk verasser (high pressure asher, HPA) - Tabel 27

Tabel 26: Procedure zuurstofbomverbranding

	Methode
Massa monster	2 x 0,25 g
Lengte ontstekingsdraad	16 cm
Capsule	acetobutyraat
Absorptievloeistof	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$
Koeltijd	15 min
Zuurstofdruk	30 bar
Eindvolume	100 ml

Tabel 27: HPA ontsluitingsmethode

	Methode A3
Recipiënt	kwarts
Massa monster	0.25 g
Reagentia	4 ml HNO ₃ *
	0.5 ml H ₂ O ₂
	1 ml 1M AgNO ₃
Ontsluitingsprogramma	240°C, 90 min
Druk autoclaaf	100 bar
Eindvolume	50ml

* reactiemengsel wordt voorafgaandelijk gehomogeniseerd in een ultrasoonbad gedurende ½ uur.

De destructie oplossingen werden geanalyseerd met ionenchromatografie en ICP-AES.

Voor de rechtstreekse analyses van de houtmonster werd de WD-XRF techniek toegepast. Van de droge, fijngemalen houtmonsters werd ± 6 g afgewogen en geperst tot een tablet van 40 mm diameter (zonder toevoeging van bindermateriaal).

6.2 Analyseresultaten

In Tabel 28 zijn de chloride gehalten (mg Cl/kg ds) samengevat van de verschillende bepalingen die werden uitgevoerd.

Tabel 28: Cl analyseresultaat van de houtmonsters

Vito code	Bom verbranding		HPA	
	IC mg/kg ds	ICP-AES mg/kg ds	WD-XRF mg/kg ds	ICP-AES mg/kg ds
20033185	126	115	208	141
20033186	261	246	405	325
20033187	316	335	124	71
20033188	192	171	270	221
20033189	442	449	213	269
20033190	1481	1471	2180	2029
20033191	127	< 100	138	118
20033192	163	158	250	-
20033193	317	297	441	-
20033194	458	443	512	-
20034948	287	286	293	-
20034949	856	903	704	-
20034950	249	247	181	-

De relatief grote verschillen tussen de resultaten na bomverbranding en WD-XRF zijn enerzijds te verklaren door het feit dat de gehalten slechts een factor 2 à 3 boven de rapporteergrens van deze methode liggen (rapporteergrens van 100 ppm Cl voor de verbranding in de bom en bepaling met IC (of ICP-AES); rapporteergrens van 50 ppm Cl voor analyse met WD-XRF). Anderzijds wordt het verschil ook verklaard door het feit dat

het twee verschillende analytische methoden zijn, waarbij kan verwacht worden dat gezien WD-XRF een rechtstreekse analyse is – en bijgevolg geen rendementeverliezen mogelijk zijn door ontsluiting – hogere gehalten worden teruggevonden met deze methode. Op basis van de resultaten, beschreven in paragraaf 5.5.2, kan worden gesteld dat over de verschillende matrices heen eveneens goede resultaten worden verkregen na ontsluiting met high pressure asher. Om deze reden zijn eveneens deze resultaten opgenomen in Tabel 28. De resultaten bevestigen de reeds bekomen meetwaarden.

6.3 Besluit

Bij de analyse van houtmonsters voor de bepaling van Cl kan de bomdestructiemethode gevolgd door ionenchromatografie, weerhouden worden als referentiemeetmethode. Als alternatieve methoden kan de hoge druk verasser ontsluitingsmethode en de ICP-AES analysemethode weerhouden worden.

Als rechtstreekse analysemethode kan de WD-XRF methode worden toegepast na aanmaak van een tablet (zonder bindmiddel).

Aandachtspunten bij de analyse van houtmonsters zijn de monstervoorbehandeling en de uitvoering van de bomverbranding. De monsters dienen voldoende verfijnd en gehomogeniseerd te worden om alzo een representatief monster te kunnen analyseren. Bij het uitvoeren van de bomverbranding dient voldoende monster gedestruëerd te worden, eventueel in meerdere sequentiële stappen, om de analytische meetspreiding te kunnen reduceren.

7 SAMENVATTING RESULTATEN VAN DE WEERHOUDEN METHODEN

Bij de evaluatie van de verschillende ontsluitingsmethoden werd getracht om zoveel mogelijk de ‘totaal’ concentratie aan halogenen en zwavel in de vaste stoffen en olie te benaderen. Bovendien werd er steeds naar gestreefd om over de verschillende matrices heen te harmoniseren waar mogelijk, en te differentiëren waar noodzakelijk. Bovendien werd er naar gestreefd om zoveel mogelijk de Internationale en Europese standaarden te implementeren. Op basis van de resultaten, beschreven in dit document, wordt hieronder een overzicht gegeven van de weerhouden methoden voor de bepaling van halogenen en zwavel in vaste stoffen (en afvalolie).

7.1 Monstervoorbehandeling

De juistheid van de verschillende ontsluitingsmethoden werd grotendeels geëvalueerd op basis van referentiemonsters die reeds gedroogd, gehomogeniseerd en fijngemalen waren. Bij analyse van reële vaste stoffen is het noodzakelijk dat voldoende aandacht wordt geschonken aan de monstervoorbehandeling om representatieve en juiste resultaten voor de halogeen en zwavel bepaling te bekomen.

Oliemonsters kunnen een hoge viscositeit bezitten en zijn in sommige gevallen moeilijk mengbaar. Het nemen van een deelmonster dient uitgevoerd te worden na grondig mengen van het laboratoriummonster. Viskeuze monsters kunnen opgewarmd worden bij 40°C in een ultrasoonbad. Na homogenisatie dient onmiddellijk een deelmonster voor analyse genomen te worden.

Laboratoriummonsters van vaste stoffen zoals klei, sedimenten, bodems, steenkolen, vliegassen, hout,... dienen voorafgaandelijk aan de analyse gedroogd te worden, gehomogeniseerd en fijngemalen. De monsters moeten gedroogd worden bij 105°C zoals beschreven in CMA/2/II/A.1. Mogelijke verliezen van vluchtige gehalogeneerde verbindingen kunnen hierbij optreden. De homogenisatie van het monster kan uitgevoerd worden met een spleetverdeler of door kwarteren. Een beschrijving van de mogelijke technieken is terug te vinden in de compendiummethode voor Monstervoorbehandeling (CMA/5/B). Om de reproduceerbaarheid van de analyseresultaten te verhogen, is het noodzakelijk om de te analyseren monsters te verfijnen. Mogelijke maaltechnieken zijn mortier malen, schijvenmaalmolen, kogelmolen. Bij voorkeur dienen de monsters verfijnd te worden tot een deeltjesgrootte van kleiner dan 250 µm.

7.2 Bepaling van chloor in vaste stoffen

Voor de bepaling van chloor in vaste stoffen en olie werden volgende ontsluitingsmethoden geëvalueerd:

- zuurstofbomverbranding
- hydrolyse
- wickbold
- gesloten microgolfontsluiting
- hoge druk verasser (high pressure asher, HPA)

- fusie (opgeloste smelt)
- fusie (smeltparels)

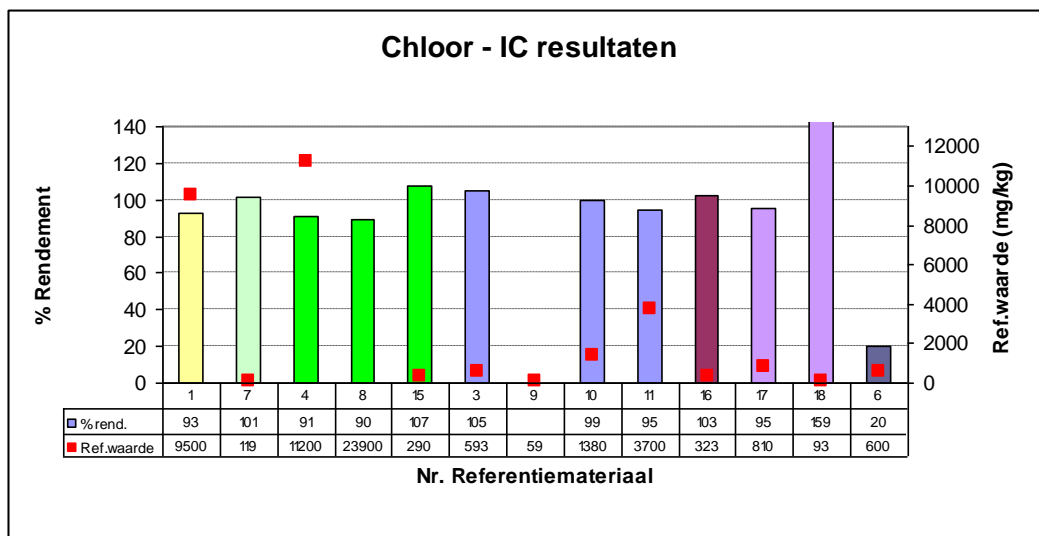
Daarnaast werd rechtstreeks op het monster gemeten met WD-XRF na aanmaak van een geperste tablet.

Op basis van de experimentele resultaten, kan de bomverbranding ontsluitingsmethode conform de ontwerp Europese normmethode prEN14582:2002 als referentiemethode weerhouden worden. Als analytische bepalingmethode kan zowel ionenchromatografie als ICP-AES worden toegepast. Over de verschillende matrices heen werden hoge en reproduceerbare rendementen bekomen. Afwijkende resultaten zijn toe te schrijven aan het lage concentratiegebied.

Een aantal belangrijke factoren dienen in acht genomen te worden voor een correcte uitvoering van de destructie:

- Het gewicht aan monster dient aangepast te worden aan de hoeveelheid aanwezige chloriden. Initieel dient van alle monster ± 0.5 g gedestruerd te worden en opgelost in 100 ml ultrapuur H₂O. Indien de gemeten concentratie aan Cl lager is dan ± 3 mg/l, dient meer monster afgewogen te worden (indien nodig in meerdere sequentiële verbrandingsstappen), indien bij moeilijk verbrandbare materialen de concentratie hoger is dan ± 30 mg/l Cl dient minder monster afgewogen te worden.
- Voor de ontsluiting van gemakkelijk verbrandbare monsters zoals steenkool, hout, kolen/slib, olie, polymeren,... dient geen olie toegevoegd te worden. Voor de ontsluiting van moeilijk verbrandbare monsters zoals sedimenten, klei, vliegias, fosfaatgesteente,... dient witte olie (Spex white base) aan het monster toegevoegd te worden.
- Voor het uitvoeren van de bomverbranding is het noodzakelijk dat de bom wordt gepositioneerd in een waterbad bij voldoende lage temperatuur ($\pm 4^\circ\text{C}$) om mogelijke vervluchtiging van Cl te reduceren.

In Figuur 23 is een overzicht gegeven van de bekomen resultaten.



Figuur 23: Resultaten (n=3) bomverbranding

Legende	
olie	klei
sediment	steenkool
vliegias	polymeer
varia	

De bepalinglimiet is afhankelijk van het afgewogen gewicht en het eindvolume.

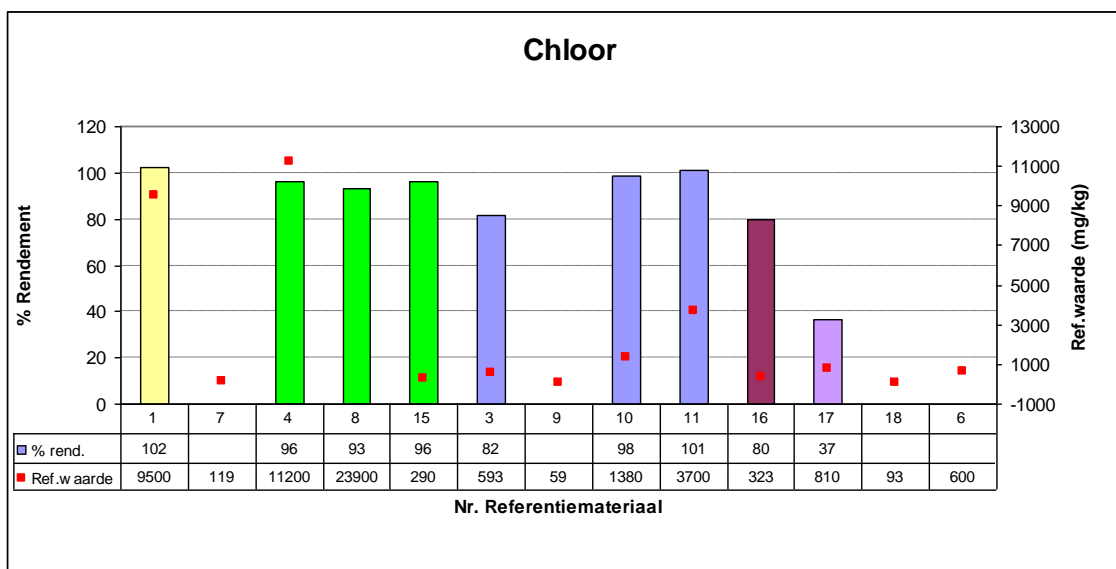
- bij 0.5 g monster in 100 ml bedraagt deze 200 mg/kg ds
- bij 1 g monster in 100 ml bedraagt deze 100 mg/kg ds

In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de mediaanwaarde, het eerste en derde kwartiel, zowel voor de bekomen rendementen als voor de meetspreidingen, en dit over de verschillende matrices.

Bomverbranding + IC analyse				
		Mediaan	Q1	Q3
Chloor	% rendement	97	92	103
	% RSD	4.5	3.1	7.9

Q1 = 25^{ste} percentiel; Q3 = 75^{ste} percentiel

Als alternatieve ontsluitingsmethode kan de hoge druk verasser (high pressure asher, HPA) volgens methode A5 weerhouden worden. De methode omvat een destructie met HNO₃, H₂O₂ en AgNO₃ bij 240°C gedurende 90 minuten en een druk van 100 bar. Als analytische bepalingmethode dient ICP-AES te worden toegepast. Deze ontsluitingsmethode resulteert, met uitzondering voor de polymeer matrix, in hoge en reproduceerbare rendementen. In Figuur 24 is een overzicht van de bekomen resultaten weergegeven. Echter kan deze methode op dit moment niet worden weerhouden als referentiemethode gezien zowel de bepaling van chloride met ICP-AES als ontsluiting met HPA gespecialiseerde apparatuur vereist die (doorgaans) niet aanwezig is in de erkende laboratoria.



Figuur 24: Resultaten (n=3) hoge druk verasser HPA – methode A5

Legende			klei	steenkool	polymeer
	olie		sediment	vliegias	varia

De bepalinglimiet is afhankelijk van het afgewogen gewicht en het eindvolume.

- bij 0.25 g monster in 50 ml bedraagt deze 200 mg/kg ds
- bij 0.5 g monster in 50 ml bedraagt deze 100 mg/kg ds

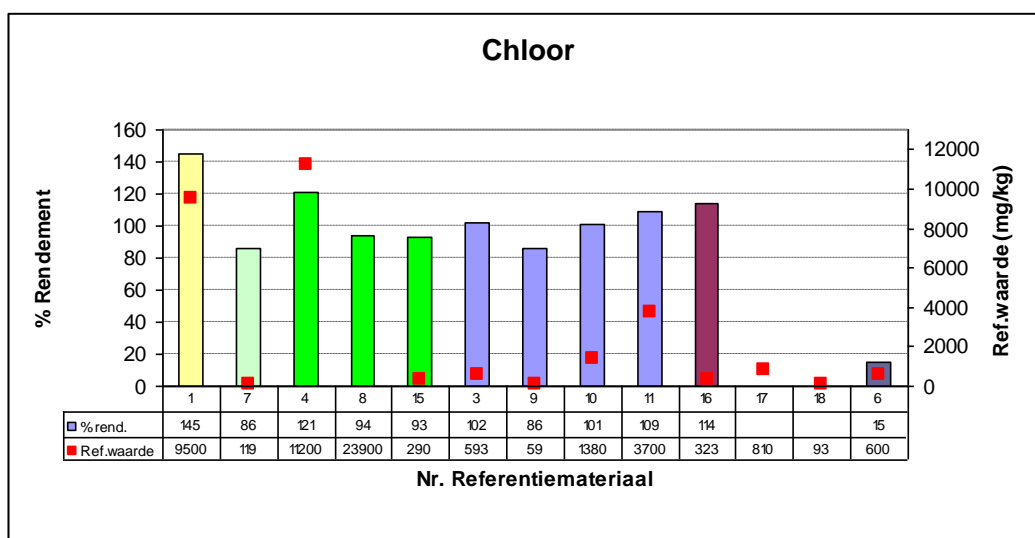
In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de mediaanwaarde, het eerste en derde kwartiel, zowel voor de bekomen rendementen als voor de meetspreidingen, en dit over de verschillende matrices.

Hoge druk verasser (methode A5)+ICP-AES analyse

		Mediaan	Q1	Q3
Chloor	% rendement	96	82	98
	% RSD	7.4	3.1	8.6

Q1 = 25^{ste} percentiel; Q3 = 75^{ste} percentiel

De rechtstreekse bepaling van chloor op de vaste monsters met WD-XRF na aanmaak van tabletten resulteerde eveneens in hoge en reproduceerbare rendementen.



Figuur 25: WD-XRF resultaten (n=1 of 2) van tabletten

Legende					
	olie	klei	sediment	steenkool	polymeer
				vliegias	varia

De bepalingslimiet van de WD-XRF analysemethode is matrixafhankelijk en situeert zich tussen 50 en 100 mg/kg ds.

In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de mediaanwaarde, het eerste en derde kwartiel, zowel voor de bekomen rendementen als voor de meetspreidingen, en dit over de verschillende matrices.

WD-XRF analyses van tabletten

		Mediaan	Q1	Q3
Chloor	% rendement	101	90	111
	% RSD	13	5.9	19

Q1 = 25^{ste} percentiel; Q3 = 75^{ste} percentiel

7.3 Bepaling van zwavel in vaste stoffen

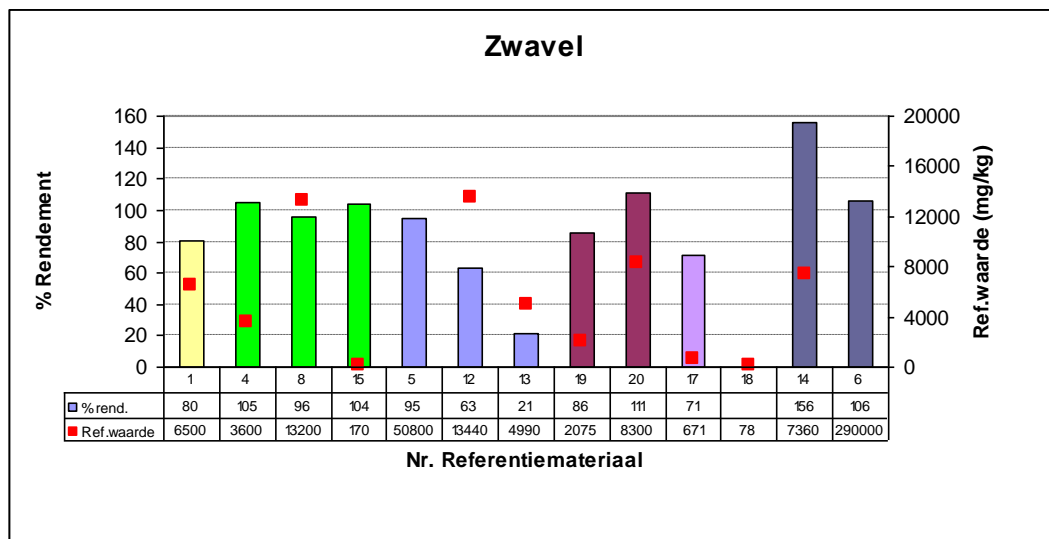
Voor de bepaling van zwavel in vaste stoffen en olie werden volgende ontsluitingsmethoden geëvalueerd:

- zuurstofbomverbranding
- hydrolyse

- wickbold
- gesloten microgolfontsluiting
- hoge druk verasser (HPA)
- fusie (opgeloste smelt)

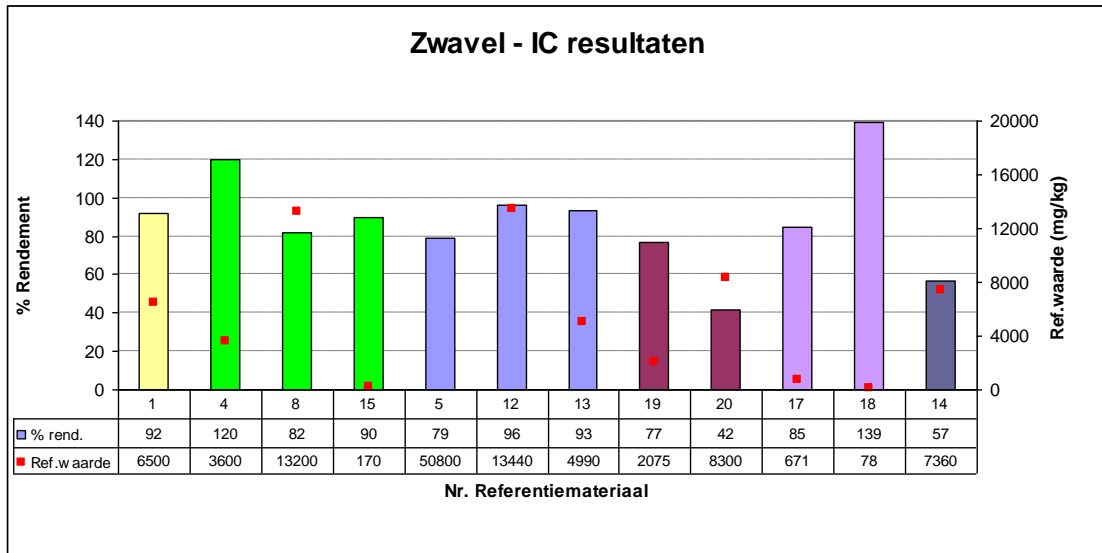
Daarnaast werd rechtstreeks op het monster gemeten met WD-XRF na aanmaak van een geperste tablet.

Op basis van de experimentele resultaten, kan de gesloten microgolfontsluitingsmethode als referentiemethode weerhouden worden voor de bepaling van zwavel in sedimenten, vliegassen en moeilijk verbrandbaar materiaal zoals Zn-metaal. Als analytische bepalingmethode wordt ICP-AES toegepast. Voor de bepaling van zwavel in olie, steenkool en polymeer matrices kan de ontwerp Europese normmethode prEN14582:2002 (bomverbranding) worden toegepast. Als analytische bepalingmethode wordt ionenchromatografie toegepast. De rendementen van de steenkool monsters met hoge zwavel concentraties kunnen geoptimaliseerd worden door de hoeveelheid monster te aan te passen in functie van de belading. Van het monster 12 werd bij 2 duplo analyses ongeveer 1 g afgewogen wat resulteerde in rendementen van 86%, terwijl destructies (in 3-voud) uitgevoerd met slechts 0.5 g monster, resulteerde in een rendement van 96%. Bij het sediment monster 8 daarentegen werd ook slechts 0.11 g afgewogen, maar dit resulteerde niet in een verhoging van het rendement. Bijgevolg wordt geadviseerd om sedimenten, vliegassen en moeilijk verbrandbaar materiaal zoals Zn-metaal, te ontsluiten met microgolfdestructie gevolgd door ICP-AES.



Figuur 26: Resultaten (n=2) microgolfontsluiting (Methode M2)

Legende							
			klei		steenkool		polymeer
			sediment		vliegass		varia



Figuur 27: Resultaten (n=3) bomverbranding (Methode B)

Legende					
			klei		steenkool
	olie		sediment		vliegias
					polymeer
					varia

De bepalingslimiet is afhankelijk van het afgewogen gewicht en het eindvolume.

- Microgolf+ ICP-AES: bij 0.5 g monster in 100 ml bedraagt deze 50 mg/kg ds
- Bom+IC: bij 0.5 g monster in 100 ml bedraagt deze 70 mg/kg ds

In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de mediaanwaarde, het eerste en derde kwartiel, zowel voor de bekomen rendementen als voor de meetspreidingen, en dit over de verschillende matrices.

Microgolfontsluiting (Methode M2)+ ICP-AES

		Mediaan	Q1	Q3
Zwavel	% rendement	95	78	105
	% RSD	14	5.1	26

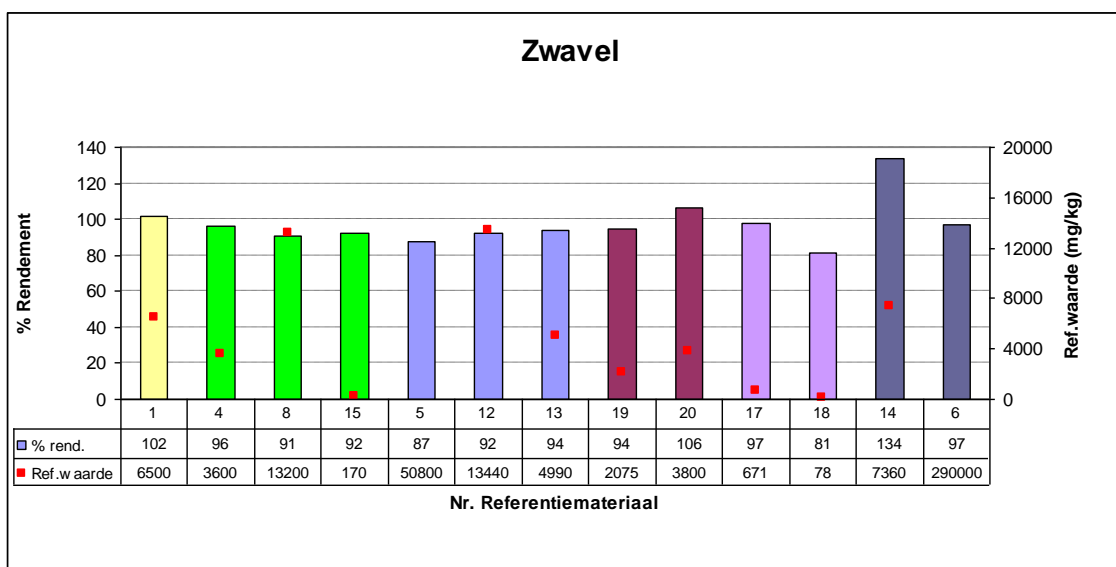
Q1 = 25^{ste} percentiel; Q3 = 75^{ste} percentiel

Bomverbranding (Methode B)+ IC

		Mediaan	Q1	Q3
Zwavel	% rendement	87	79	94
	% RSD	5.2	2.8	8.3

Q1 = 25^{ste} percentiel; Q3 = 75^{ste} percentiel

Als alternatieve ontsluitingsmethode kan de hoge druk verasser (high pressure asher, HPA) volgens methode A5 weerhouden worden. De methode omvat een destructie met HNO₃, H₂O₂ en AgNO₃ bij 240°C gedurende 90 minuten en een druk van 100 bar. Als analytische bepalingsmethode dient ICP-AES worden toegepast. Deze ontsluitingsmethode resulteert in hoge en reproduceerbare rendementen voor de bepaling van zwavel en dit voor de verschillende matrices. Echter kan deze methode op dit moment niet worden weerhouden als referentiemethode gezien de ontsluiting met HPA gespecialiseerde apparatuur vereist die (doorgaans) niet aanwezig is in de erkende laboratoria.



Figuur 28: Resultaten (n=3) hoge druk verasser HPA – Methode A5

<i>Legende</i>			klei		steenkol		polymeer
	olie		sediment		vliegass		varia

De bepalinglimiet is afhankelijk van het afgewogen gewicht en het eindvolume.

- bij 0.25 g monster in 50 ml bedraagt deze 50 mg/kg ds
- bij 0.5 g monster in 50 ml bedraagt deze 25 mg/kg ds

In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de mediaanwaarde, het eerste kwartiel, zowel voor de bekomen rendementen als voor de meetspreidingen, en dit over de verschillende matrices.

Hoge druk verasser (methode A5)+ICP-AES analyse				
		Mediaan	Q1	Q3
Zwavel	% rendement	94	92	97
	% RSD	6.3	3.9	7.5

Q1 = 25^{ste} percentiel; Q3 = 75^{ste} percentiel

Ter onderbouwing van de toepassing van de bomverbranding voor de analyse van steenkolen worden vergelijkende analyseresultaten bekomen na bomverbranding, microgolfdestructie en hoge drukverasser van gecertificeerde en niet-gecertificeerde referentiematerialen, weergegeven in Tabel 29.

Tabel 29: Vergelijkende S resultaten van referentiematerialen (steenkol)

Nummer monster	Benaming	Ref. waarde (mg/kg ds)	HPA + ICP-AES Conc. S (mg/kg ds)	Bom + IC Conc. S (mg/kg ds)	Microgolf + ICP-AES Conc. S (mg/kg ds)
3	BCR 180	-	22783	21193	17969
5	BCR 335	50800	44783	40415	48118
9	BCR 460	-	6810	6687	6511
10	BCR 181	-	11343	10800	8036
11	BCR 182	-	4165	4398	3260
12	BCR 333	13440	12374	12957	8505
13	BCR 331	4990	4697	4662	1067

Deze tonen aan dat er bij toepassing van de microgolfdestructie destructieverliezen optreden. Tussen de hoge druk verasser en de bomverbranding worden daarentegen vergelijkbare resultaten bekomen.

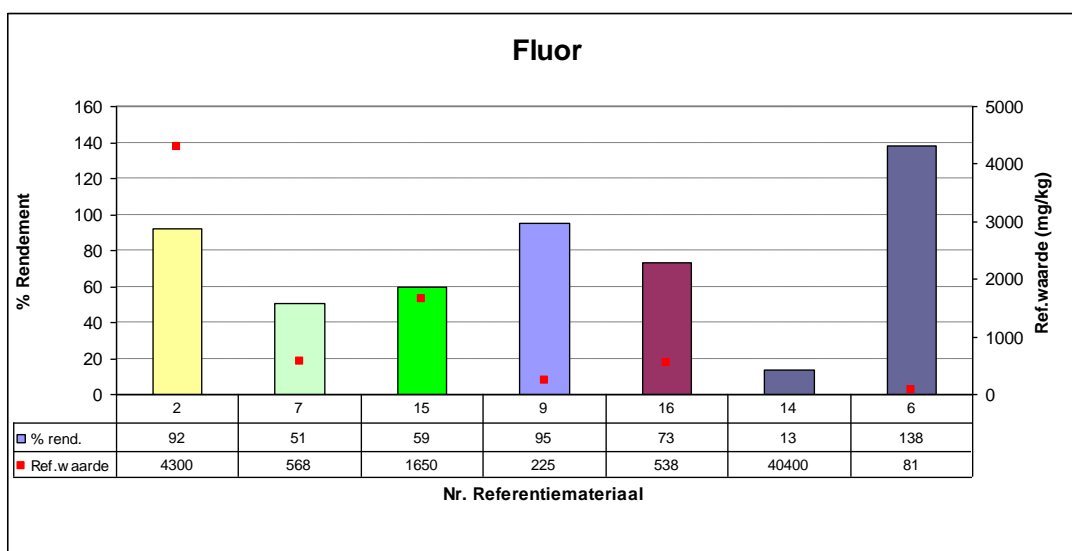
7.4 Bepaling van fluor in vaste stoffen

Voor de bepaling van fluor in afvalstoffen werden volgende ontsluitingsmethoden geëvalueerd:

- zuurstofbomverbranding
- hydrolyse
- wickbold
- fusie (opgeloste smelt)

Op basis van de experimentele resultaten, kan de bomverbranding ontsluitingsmethode conform de ontwerp Europese normmethode prEN14582:2002 als referentiemethode weerhouden worden voor de bepaling van fluor in oliemonsters en in steenkolen. De hydrolyse ontsluitingsmethode (methode H1) kan als referentiemethode weerhouden worden voor de bepaling van F in moeilijk destrueerbare monsters. Als analytische bepalingmethode kan zowel de doorstroomanalyse methode als de ion-selectieve electrode als ionenchromatografie worden toegepast.

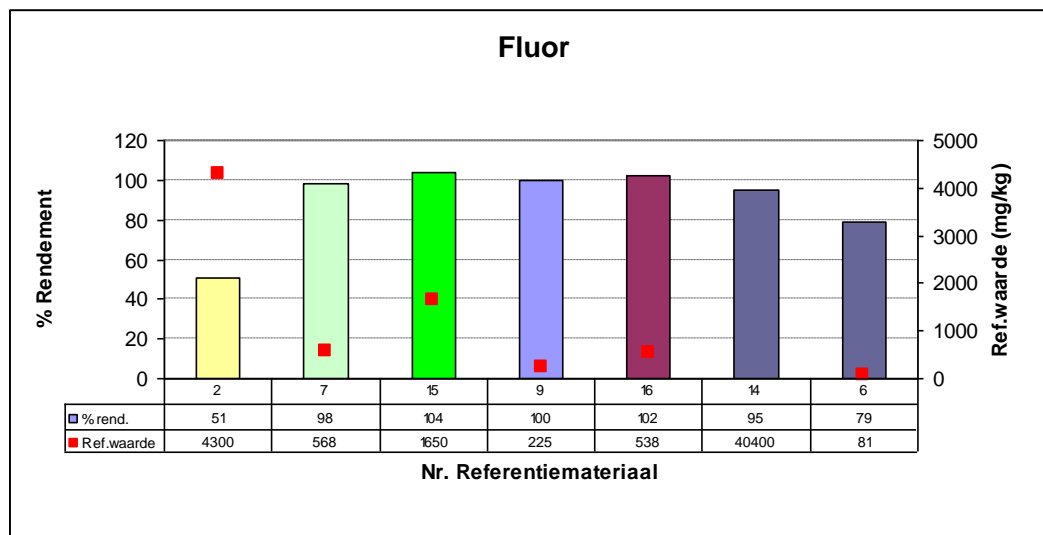
In Figuur 29 is een overzicht gegeven van de bekomen resultaten na bomverbranding.



Figuur 29: Resultaten (n=3) bomverbranding (Methode B)

<i>Legende</i>			klei		steenkool		polymeer
	olie		sediment		vliegass		varia

In Figuur 30 is een overzicht gegeven van de bekomen resultaten na hydrolyse.



Figuur 30: Resultaten (n=3) hydrolyse – methode H1

Legende	olie	klei	sediment	steenkool	vliegias	polymeer	varia

Voor steenkolen is het mogelijk om zowel de bomverbranding als de hydrolyse ontsluitingsmethode toe te passen. Vergelijkende analyseresultaten van beide ontsluitingstechnieken uitgevoerd op verschillende types steenkolen en weergegeven in Tabel 30, bevestigen de gelijkwaardigheid van beide ontsluitingstechnieken voor deze matrix.

Tabel 30: Vergelijkende F resultaten van referentiematerialen

Nummer monster	Benaming	Matrix	Hydrolyse Conc. F (mg/kg ds)	Bomverbranding Conc. F (mg/kg ds)
3	BCR 180	steenkool	56	55
5	BCR 335	steenkool	234	241
9	BCR 460	steenkool	224	215
11	BCR 182	steenkool	87	82
12	BCR 333	steenkool	49	53
13	BCR 331	steenkool	78	66

De bepalinglimiet is afhankelijk van het afgewogen gewicht en het eindvolume.

- bij 0.5 g monster in 50 ml bedraagt deze 20 mg/kg ds

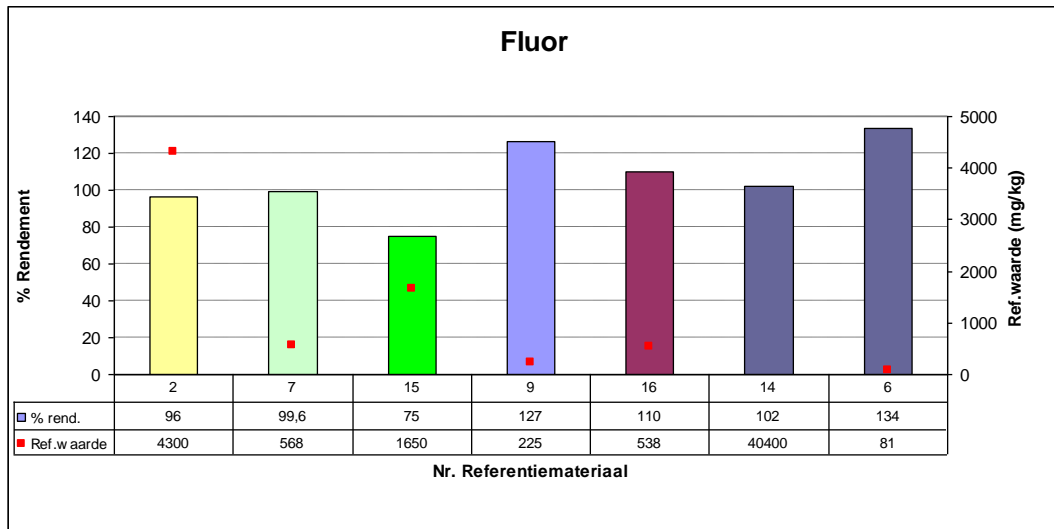
Belangrijk bij de hydrolyse methode is ook dat bij hoge fluor concentraties, minder monster dient afgewogen te worden. Bij het monster 14 met een fluor gehalte van 40400 mg/kg werd slechts 0.05 g afgewogen.

In onderstaande tabel wordt voor de hydrolyse ontsluiting een overzicht gegeven van de mediaanwaarde, het eerste kwartiel, zowel voor de bekomen rendementen als voor de meetspreidingen, en dit over de verschillende matrices.

Hydrolyse + FA analyse				
		Mediaan	Q1	Q3
Fluor	% rendement	98	87	101
	% RSD	5.4	2.7	9.7

Q1 = 25^{ste} percentiel; Q3 = 75^{ste} percentiel

Als alternatieve ontsluitingsmethode kan de Wickbold destructie worden toegepast voor de bepaling van F in afvalmonsters. Deze methode is echter routinematig moeilijk toe te passen en is arbeidsintensief.



Figuur 31: Resultaten Wickbold met langere destructietijden voor monster 7, 16 en 14

<i>Legende</i>			klei		steenkool		polymeer
	olie		sediment		vliegass		varia

8 BESLUIT

Bij de evaluatie van de verschillende ontsluitingsmethoden werd getracht om zoveel mogelijk de ‘totaal’ concentratie aan halogenen en zwavel in vaste stoffen (en olie) te benaderen. Binnen deze studie werd als leidraad gehanteerd om te uniformiseren waar mogelijk, maar anderzijds te differentiëren waar noodzakelijk. Bovendien werd er naar gestreefd om zoveel mogelijk de Internationale en Europese standaarden te implementeren. Op basis van de experimentele resultaten werden volgende referentiemeetmethoden (Tabel 31) gedefinieerd.

Tabel 31: Overzicht referentiemeetmethoden voor de bepaling van S, Cl en F in afvalstoffen^v

	Fluor	Chloor	Zwavel
Olie	Bom + ISE	Bom + IC	Bom + IC
Steenkool	Bom + ISE	Bom + IC	Bom + IC
Polymeer	Bom + ISE ⁽¹⁾	Bom + IC	Bom + IC
Hout	Bom + ISE ⁽¹⁾	Bom + IC	Bom + IC ⁽¹⁾
Klei	Hydropyrolyse + ISE	Bom + IC	Microgolf + ICP-AES ⁽²⁾
Sediment	Hydropyrolyse + ISE	Bom + IC	Microgolf + ICP-AES ⁽²⁾
Vliegias	Hydropyrolyse + ISE	Bom + IC	Microgolf + ICP-AES ⁽²⁾
Varia	Hydropyrolyse + ISE	Bom + IC	Microgolf + ICP-AES ⁽²⁾

(1) Van deze matrixtypes zijn geen gecertificeerde referentiematerialen ter beschikking en werd de referentiemeetmethode niet vastgelegd op basis van experimentele resultaten. Gezien het feit dat de matrix bestaat uit gemakkelijk verbrandbaar materiaal, wordt aangenomen dat dezelfde methode als voor steenkool kan worden aangenomen.

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

Gelijkwaardig aan deze referentiemeetmethode kunnen volgende alternatieve destructie- en meetmethoden (Tabel 32) worden toegepast.

Tabel 32: Overzicht alternatieve methoden voor de bepaling van S, Cl en F in afvalstoffen^v

	Fluor	Chloor	Zwavel
Olie	Bom + FA/IC	Bom + ICP-AES	Bom + ICP-AES
	Wickbold + FA/ISE/IC	HPA + ICP-AES	HPA + ICP-AES
Steenkool	Bom + FA/IC	Bom + ICP-AES	Bom + ICP-AES
	Hydropyrolyse+ FA/ISE/IC Wickbold + FA/ISE/IC	HPA + ICP-AES	HPA + ICP-AES
Polymeer	Bom + FA/IC	Bom + ICP-AES	Bom + ICP-AES
	Wickbold + FA/ISE/IC ⁽¹⁾		HPA + ICP-AES
Hout	Bom + FA/IC	Bom + ICP-AES	Bom + ICP-AES
	Wickbold + FA/ISE/IC ⁽¹⁾	HPA + ICP-AES	HPA + ICP-AES
Klei	Hydropyrolyse + FA/IC	Bom + ICP-AES	HPA + ICP-AES
	Wickbold + FA/ISE/IC	HPA + ICP-AES	
Sediment	Hydropyrolyse + FA/IC	Bom + ICP-AES	HPA + ICP-AES
	Wickbold + FA/ISE/IC	HPA + ICP-AES	
Vliegias	Hydropyrolyse + FA/IC	Bom + ICP-AES	HPA + ICP-AES
	Wickbold + FA/ISE/IC	HPA + ICP-AES	
Varia	Hydropyrolyse + FA/IC	Bom + ICP-AES	HPA + ICP-AES
	Wickbold + FA/ISE/IC	HPA + ICP-AES	

(1) Van deze matrixtypes zijn geen gecertificeerde referentiematerialen ter beschikking en werd de methode niet vastgelegd op basis van experimentele resultaten. Gezien het feit dat de matrix bestaat uit gemakkelijk verbrandbaar materiaal, wordt aangenomen dat dezelfde methode als voor steenkool kan worden aangenomen.

^v FA: flow analyser; IC: ionenchromatografie; ICP-AES: inductief gekoppeld plasma-atomaire emissie spectrometrie; ISE: ion selectieve electrode

Als alternatieve niet-destructieve analysetechniek voor de bepaling van Cl in afvalstoffen kan de WD-XRF^{vi} techniek ingezet worden waarbij het monster voorafgaandelijk wordt fijngemalen en geperst wordt tot een tablet na toevoeging van binder. Vermits de toegepaste kalibratie bij de WD-XRF analyse een belangrijke rol speelt in het uiteindelijke resultaat, moet voorafgaandelijk een gelijkwaardigheid van deze techniek aangetoond worden op basis van de analyse van een aantal referentiematerialen of vergelijkende analyses van reële monsters met de referentiemeettechniek.

^{vi} WD-XRF: golflengte-dispersieve X-stralenfluorescentie spectrometrie

9 REFERENTIES

- ¹ Koninklijk Besluit houdende algemeen reglement op giftig afval van 9 februari 1976 (B.S. 14 februari 1976), gewijzigd bij KB van 2 juni 1987 (B.S. 19 juni 1987) en bij besluit van de Vlaamse regering van 13 november 1991 (B.S. 4 januari 1992)
- ² VLAREA: Besluit van de Vlaamse regering tot vaststelling van het Vlaams reglement inzake afvalvoorkoming en –beheer, B.S. 1 juni 1998.
- ³ Richtlijn 2000/76/EG van het Europees Parlement en de Raad van 4 december 2000 betreffende de verbranding van afval, L332/91.
- ⁴ Richtlijn 2001/80/EG van het Europees Parlement en de Raad van 23 oktober 2001 inzake de beperking van de emissies van bepaalde verontreinigende stoffen in de lucht door grote stookinstallaties, L309/1.
- ⁵ Ontwerp Uitvoeringsplan Houtafval ter beschikking op de OVAM website www.ovam.be.
- ⁶ C. Vandecasteele and C.B. Block, *Modern Methods for Trace Element Determination*, ed. John Wiley & Sons, Chichester, England, 1993.
- ⁷ EN13656:2002 Characterization of waste – Microwave assisted digestion with hydrofluoric (HF), nitric (HNO₃) and hydrochloric (HCl) acid mixture for subsequent determination of elements in waste.
- ⁸ Richter U., Kregel-Rothensee K., Heitland P., *New applications for nonmetals determination by ICP-AES*, Spectro Analytical Instruments, February 1999.
- ⁹ Di Narda F., Toniolo R., Bontempelli G., *Improved microwave digestion procedure for inductively coupled plasma spectrometric determinations of inorganic bromide residues in foodstuffs fumigated with methyl bromide*, *Analytica Chimica Acta*, 2001, 436, 245-252.
- ¹⁰ Naozuka J., Silva da Veiga AM, Oliveira P.V. and De Oliveira E., *Determination of chlorine, bromine and iodine in milk samples by ICP-OES*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, 18, 917-921.
- ¹¹ prEN14582:2002– Halogen and sulphur – Oxygen combustion in closed systems and determination methods.
- ¹² EPA method 5050-sept 1994: Bomb preparation method for solid waste.
- ¹³ ASTM D808-2000 Standard test method for chlorine and used petroleum products (bomb method).
- ¹⁴ Rudolf Bock, *A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry*, ed. International Textbook Company, Edinburg, Great Britain, 1979.
- ¹⁵ Conrad V.B. and Brownlee W.D., *Hydropyrolytic – Ion Chromatographic Determination of Fluoride in Coal and Geological Materials*, *Anal. Chem.*, 1988, 60, 365-369.
- ¹⁶ Doolan K.J., *A Pyrohydrolytic Method for the Determination of Low Fluorine Concentrations in Coal and Minerals*, *Analytica Chimica Acta*, 1987, 202, 61-73.
- ¹⁷ Rice T. Denis, *Determination of fluorine and chlorine in geological materials by induction furnace pyrohydrolysis and standard-addition ion-selective electrode measurement*, *Talanta*, 1988, vol 35, no 3, 173-178.
- ¹⁸ Schnetger B. and Muramatsu Y., *Determination of Halogens, with special Reference to Iodine, in Geological and Biological Samples using Pyrohydrolysis for Preparation and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Ion Chromatography for Measurement*, *Analyst*, November 1996, vol 121, 1627-1631.

-
- ¹⁹ Langenauer M. and Krähenbühl U., *Determination of Fluorine, Chlorine, Bromine and Iodine in Seven Geochemical Reference Samples*, Geostandards Newsletter, April 1992, vol 16, no 1, 41-44.
- ²⁰ CEN TC 292 WI 292042:2002 *Characterization of waste – Digestion of waste samples using alkali-fusion techniques*.
- ²¹ Blackwell P.A., Cave M.R., Davis A.E. and Malik S.A., *Determination of Chlorine and Bromine in Rocks by Alkaline Fusion with Ion Chromatography Detection*, Journal of Chromatography A, 1997, 770, 93-98.
- ²² Date Alan R. and Stuart Marianne E., *Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to the Simultaneous Determination of Chlorine, Bromine and Iodine in the National Bureau of Standards Standard Reference Material 1648 Urban Particulate*, JAAS, August 1988, vol 3, 659-665.
- ²³ Hofstetter A., Troll G. and Matthies D., *Determination of Trace Amounts of Fluorine, Boron and Chlorine from a Single Sodium Carbonate Fusion of Small Geological Sample Masses*, Analyst, 1991, vol 116, 65-67.
- ²⁴ Compendium voor Monsterneming en Analyse (CMA) ter beschikking op de Vito-website <http://www.vito.be/milieu/milieumetingen8a.htm>.
- ²⁵ Laban K.L. and Atkin B.P., *The direct determination of the forms of sulphur in coal using microwave and ICP-AES analysis*, Fuel 79, 2000, 173-180.

Bijlagen: Analyseresultaten

Bijlage 1: Resultaten zuurstofbom destructie

Methode B	ICP-AES CHLOOR				IC CHLOOR		
	Identificatie	Ref.waarde Cl (mg/kg)	Conc. Cl (mg/kg)	Rend. Cl %	RSD %	Conc. Cl (mg/kg)	Rend. Cl %
1B3_1	9500	8768	92	1,9	8537	90	3,1
1B3_2	9500	8451	89		9087	96	
1B3_3	9500	8642	91		8786	92	
2B5_1	-	99	-	20	116	-	6,0
2B5_2	-	85	-		113	-	
2B5_3	-	127	-		127		
3B5_1	593	557	94	8,8	607	102	6,7
3B5_2	593	538	91		590	100	
3B5_3	593	634	107		670	113	
4B7_3	11200	10766	96	3,5	10357	92	3,0
4B7_4	11200	10532	94		10367	93	
4B7_5	11200	10044	90		9835	88	
5B3_1	-	510	-	25	356	-	10
5B5_1	-	309	-		294	-	
5B5_2	-	463	-		306	-	
6B6_1	600	138	23	9,7	122	20	
6B6_2	600	114	19		interfer.	-	
6B6_3	600	127	21		interfer.	-	
7B6_1	119	169	142	5,5	102	85	25
7B6_2	119	166	140		105	88	
7B6_3	119	184	155		155	130	
8B7_3	23900	22037	92	4,2	22046	92	3,3
8B7_4	23900	20820	87		20652	86	
8B7_5	23900	22638	95		21537	90	
9B5_1	59	< 100	-		< 100	-	
9B5_2	59	< 100	-		< 100	-	
10B3_1	1380	1304	94	5,5	1481	107	7,1
10B3_2	1380	1246	90		1292	94	
10B3_3	1380	1389	101		1342	97	
11B3_1	3700	3232	87	7,5	3523	95	3,0
11B3_2	3700	3094	84		3400	92	
11B3_3	3700	3573	97		3607	97	
12B3_1	-	658	-	4,1	704	-	5,2
12B5_1	-	614	-		641	-	
12B5_2	-	613	-		647	-	
13B3_1	-	374	-	7,0	432	-	3,1
13B5_1	-	424	-		457	-	
13B5_2	-	423	-		435	-	
14B6_1	-	112	-	19	150	-	12
14B6_2	-	153	-		178	-	
14B6_3	-	165	-		189	-	
15B6_1	290	281	97	7,0	303	104	3,4
15B6_2	290	315	109		323	111	
15B6_3	290	321	111		307	106	
16B6_1	323	306	95	2,8	330	102	2,2
16B6_2	323	304	94		340	105	
16B6_3	323	320	99		326	101	
17B5_1	810	713	88	5,9	739	91	3,9
17B5_2	810	742	92		798	99	
17B5_3	810	800	99		775	96	
18B5_1	93	94	101	32	134	144	13
18B5_2	93	94	102		-	-	
18B5_3	93	159	171		161	173	

Methode B		ICP-AES ZWAVEL			IC ZWAVEL		
Identificatie	Ref.waarde S (mg/kg)	Conc. S (mg/kg)	Rend. S %	RSD %	Conc. S (mg/kg)	Rend. S %	RSD %
1B3_1	6500	5715	88	2,7	5889	91	2,3
1B3_2	6500	5848	90		6142	94	
1B3_3	6500	6032	93		5930	91	
2B5_1	-	6035	-	2,8	6405	-	3,1
2B5_2	-	6296	-		6504	-	
2B5_3	-	6360	-		6124	-	
3B5_1	-	20705	-	1,2	22810	-	5,2
3B5_2	-	20301	-		22308	-	
3B5_3	-	20245	-		20622	-	
4B7_3	3600	5328	148	21	5425	151	22
4B7_4	3600	3806	106		3792	105	
4B7_5	3600	3718	103		3742	104	
5B3_1	50800	39948	79	2,8	41580	82	3,1
5B5_1	50800	38155	75		39291	77	
5B5_2	50800	38028	75		39564	78	
6B6_1	290000	116493	40	6,5	-	-	
6B6_2	290000	132651	46		-	-	
6B6_3	290000	124151	43		-	-	
7B6_1	-	662	-	7,8	657	-	8,3
7B6_2	-	568	-		556	-	
7B6_3	-	604	-		610	-	
8B7_3	13200	11243	85	2,4	11082	84	2,8
8B7_4	13200	10929	83		10804	82	
8B7_5	13200	10721	81		10468	79	
9B5_1	-	6892	-	3,0	6784	-	2,0
9B5_2	-	6602	-		6590	-	
10B3_1	-	9927	-	5,1	10863	-	0,8
10B3_2	-	9941	-		10832	-	
10B3_3	-	10844	-		10705	-	
11B3_1	-	4244	-	7,1	4690	-	5,8
11B3_2	-	3681	-		4266	-	
11B3_3	-	4000	-		4239	-	
12B3_1	13440	11682	87	1,9	12674	94	2,4
12B5_1	13440	11708	87		12899	96	
12B5_2	13440	13073	90		13299	99	
13B3_1	4990	4183	84	4,3	4926	99	5,2
13B5_1	4990	4553	91		4610	92	
13B5_2	4990	4436	89		4452	89	
14B6_1	7360	3837	52	7,9	3836	52	9,3
14B6_2	7360	4195	57		4156	56	
14B6_3	7360	4497	61		4610	63	
15B6_1	170	120	70	14	146	86	4,3
15B6_2	170	124	73		155	91	
15B6_3	170	153	90		158	93	
16B6_1	-	3003	-	6,5	3140	-	2,3
16B6_2	-	3365	-		3281	-	
16B6_3	-	3021	-		3252	-	
17B5_1	671	445	66	9,0	544	81	5,6
17B5_2	671	513	76		604	90	
17B5_3	671	528	79		556	83	
18B5_1	78	42	53	52	88	113	20
18B5_2	78	58	74		106	136	
18B5_3	78	111	142		131	169	
19B4_2	2075	1524	73		1593	77	
20B4_2	8300	3354	40		3482	42	

Methode B **SKALAR** **FLUOR**

Identificatie	Ref.waarde F (mg/kg)	Conc. F (mg/kg)	Rend. F %	RSD %
1B3_1	-	< 40	-	
1B3_2	-	< 40	-	
1B3_3	-	< 40	-	
2B5_1	4300	4099	95	3,4
2B5_2	4300	3919	91	
2B5_3	4300	3834	89	
3B5_1	-	55	-	2,9
3B5_2	-	53	-	
3B5_3	-	56	-	
4B7_3	-	317	-	10,5
4B7_4	-	295	-	
4B7_5	-	257	-	
5B3_1	-	189	-	26,0
5B5_1	-	311	-	
5B5_2	-	224	-	
6B6_1	81	160	198	42,9
6B6_2	81	111	137	
6B6_3	81	64	79	
7B6_1	568	283	50	4,6
7B6_2	568	279	49	
7B6_3	568	304	53	
8B7_3	-	320	-	8,2
8B7_4	-	272	-	
8B7_5	-	299	-	
9B5_1	225	215	96	0,3
9B5_2	225	214	95	
10B3_1	-	< 40	-	
10B3_2	-	< 40	-	
10B3_3	-	< 40	-	
11B3_1	-	88	-	7,3
11B3_2	-	76	-	
11B3_3	-	83	-	
12B3_1	-	52	-	7,7
12B5_1	-	58	-	
12B5_2	-	50	-	
13B3_1	-	70	-	6,1
13B5_1	-	67	-	
13B5_2	-	62	-	
14B6_1	40400	4999	12	7,6
14B6_2	40400	5424	13	
14B6_3	40400	5820	14	
15B6_1	1650	873	53	9,7
15B6_2	1650	1019	62	
15B6_3	1650	1052	64	
16B6_1	538	361	67	10,6
16B6_2	538	382	71	
16B6_3	538	442	82	
17B5_1	-	< 40	-	
17B5_2	-	< 40	-	
17B5_3	-	45	-	
18B5_1	-	< 40	-	
18B5_2	-	< 40	-	
18B5_3	-	30	-	

Bijlage 2: Resultaten hydrolyse destructie

Methode H1					SKALAR		FLUOR		ICP-AES		CHLOOR	
Identificatie	Ref.waarde F (mg/kg)	Conc. F (mg/kg)	Rend. F %	RSD %	Ref.waarde Cl (mg/kg)	Conc. Cl (mg/kg)	Rend. Cl %	RSD %				
1H1_1	-	< 20	-		9500	7577	80	6,9				
1H1_2	-	< 20	-		9500	8670	91					
1H1_3	-	< 40	-		9500	7958	84					
2H1_1	4300	1896	44	13	-	139	-	15				
2H1_4	4300	2451	57		-	< 200	-					
2H1_2	4300	2199	51		-	150	-					
3H1_1	-	52	-	13	593	614	104	20				
3H1_2	-	52	-		593	429	72					
3H1_3	-	65	-		593	466	79					
4H1_1	-	520	-	1,0	11200	9176	82	3,3				
4H1_2	-	517	-		11200	9701	87					
4H1_3	-	528	-		11200	9162	82					
5H1_1	-	235	-	2,3	-	131	-	23				
5H1_2	-	227	-		-	188	-					
5H1_3	-	238	-		-	128	-					
6H1_1	81	68	84	10	600	179	30	10				
6H1_2	81	56	69		600	192	32					
6H1_3	81	67	83		600	157	26					
7H1_1	568	525	92	5,9	119	< 100	-	32				
7H1_4	568	590	104		119	165	138					
7H1_2	568	557	98		119	105	88					
8H1_1	-	333	-	3,9	23900	19174	80	4,7				
8H1_2	-	359	-		23900	20603	86					
8H1_3	-	353	-		23900	18896	79					
9H1_1	225	221	98	1,9	59	< 100	-					
9H1_5	225	223	99		59	< 100	-					
9H1_2	225	229	102		59	< 100	-					
10H1_1	-	< 20	-		1380	1180	86	3,1				
10H1_2	-	20	-		1380	1233	89					
10H1_3	-	< 20	-		1380	-	-					
11H1_1	-	84	-	4,7	3700	2607	70	12				
11H1_2	-	86	-		3700	2676	72					
11H1_3	-	92	-		3700	3211	87					
12H1_1	-	47	-	15	-	558	-	22				
12H1_4	-	42	-		-	355	-					
12H1_2	-	57	-		-	508	-					
13H1_1	-	72	-	8,8	-	359	-	24				
13H1_2	-	77	-		-	269	-					
13H1_3	-	86	-		-	441	-					
14H1_1	40400	40278	100	7,3	-	< 1000	-					
14H1_2	40400	39883	99		-	< 1000	-					
14H1_3	40400	35243	87		-	< 1000	-					
15H1_1	1650	1689	102	1,9	290	270	93	15				
15H1_2	1650	1709	104		290	-	-					
15H1_3	1650	1752	106		290	333	115					
16H1_1	538	542	101	4,9	323	265	82	3,0				
16H1_4	538	525	98		323	254	79					
16H1_2	538	578	107		323	-	-					
17H1_1	-	< 40	-		810	693	86	3,9				
17H1_2	-	< 20	-		810	749	92					
17H1_3	-	< 40	-		810	720	89					

Methode H1 ICP-AES ZWAVEL

Identificatie	Ref.waarde S (mg/kg)	Conc. S (mg/kg)	Rend. S %	RSD %
1H1_1	6500	139	2	24
1H1_2	6500	117	2	
1H1_3	6500	187	3	
2H1_1	-	178	-	49
2H1_4	-	346	-	
2H1_2	-	143	-	
3H1_1	-	3912	-	20
3H1_2	-	2591	-	
3H1_3	-	3560	-	
4H1_1	3600	267	7	56
4H1_2	3600	961	27	
4H1_3	3600	626	17	
5H1_1	50800	9766	19	50
5H1_2	50800	10639	21	
5H1_3	50800	3418	7	
6H1_1	290000	16484	6	85
6H1_2	290000	13257	5	
6H1_3	290000	57227	20	
7H1_1	-	713	-	45
7H1_4	-	260	-	
7H1_2	-	592	-	
8H1_1	13200	1783	14	100
8H1_2	13200	574	4	
8H1_3	13200	5769	44	
9H1_1	-	2204	-	54
9H1_5	-	651	-	
9H1_2	-	2339	-	
10H1_1	-	2942	-	69
10H1_2	-	3032	-	
10H1_3	-	433	-	
11H1_1	-	716	-	20
11H1_2	-	797	-	
11H1_3	-	1044	-	
12H1_1	13440	3609	27	28
12H1_4	13440	2010	15	
12H1_2	13440	3238	24	
13H1_1	4990	1571	31	31
13H1_2	4990	2973	60	
13H1_3	4990	2211	44	
14H1_1	7360	2325	32	65
14H1_2	7360	658	9	
14H1_3	7360	1036	14	
15H1_1	170	203	120	66
15H1_2	170	51	30	
15H1_3	170	99	58	
16H1_1	-	318	-	84
16H1_4	-	1271	-	
16H1_2	-	346	-	
17H1_1	671	208	31	62
17H1_2	671	82	12	
17H1_3	671	< 50	-	
18H1_1	78	< 50	-	
18H1_4	78	< 50	-	
18H1_3	78	56	72	

Methode H3 **SKALAR FLUOR** **ICP-AES CHLOOR**

Identificatie	Ref.waarde F (mg/kg)	Conc. F (mg/kg)	Rend. F %	RSD %	Ref.waarde Cl (mg/kg)	Conc. Cl (mg/kg)	Rend. Cl %	RSD %
1H3_1	-	< 40	-		9500	7940	84	0,1
1H3_2	-	< 100	-		9500	7929	83	
2H3_1	4300	4227	98	30	-	< 200	-	
2H3_2	4300	2752	64		-	< 200	-	
3H3_1	-	51	-	22	593	472	80	2,6
3H3_2	-	70	-		593	455	77	
4H3_1	-	530	-	4,8	11200	9547	85	9,7
4H3_2	-	567	-		11200	8320	74	
5H3_1	-	232	-	7,2	-	141	-	
5H3_2	-	257	-		-	< 1000	-	
6H3_1	81	67	82		600	126	21	
6H3_2	81	< 200	-		600	< 1000	-	
7H3_1	568	484	85	17	119	111	93	18
7H3_2	568	614	108		119	143	121	
8H3_1	-	345	-	10	23900	19707	82	4,8
8H3_2	-	398	-		23900	18411	77	
9H3_1	225	240	107	4,6	59	-	-	
9H3_2	225	256	114		59	-	-	
10H3_1	-	23	-	1,9	1380	1213	88	2,0
10H3_2	-	24	-		1380	1248	90	
11H3_1	-	88	-	0,8	3700	3048	82	0,1
11H3_2	-	87	-		3700	3042	82	
12H3_1	-	43	-		-	464	-	
12H3_2	-	< 100	-		-	< 500	-	
13H3_1	-	84	-	18	-	350	-	2,7
13H3_2	-	65	-		-	363	-	
14H3_1	40400	40548	100	6,6	-	< 1000	-	
14H3_2	40400	36909	91		-	< 1000	-	
15H3_1	1650	1802	109	16	290	274	95	4,5
15H3_2	1650	1446	88		290	257	89	
16H3_1	538	585	109	12	323	196	61	17
16H3_2	538	495	92		323	251	78	
17H3_1	-	< 40	-		810	695	86	5,4
17H3_2	-	44	-		810	751	93	
18H3_1	-	< 40	-		93	< 200	-	
18H3_2	-	11	-		93	84	91	

Methode H3**ICP-AES****ZWAVEL**

Identificatie	Ref.waarde S (mg/kg)	Conc. S (mg/kg)	Rend. S %	RSD %
1H3_1	6500	3663	56	0,9
1H3_2	6500	3616	56	
2H3_1	-	3032	-	16
2H3_2	-	2406	-	
3H3_1	-	9395	-	24
3H3_2	-	6677	-	
4H3_1	3600	3825	106	9,3
4H3_2	3600	3353	93	
5H3_1	50800	13387	26	63
5H3_2	50800	34991	69	
6H3_1	290000	169264	58	15
6H3_2	290000	207830	72	
7H3_1	-	730	-	7,0
7H3_2	-	806	-	
8H3_1	13200	10813	82	10
8H3_2	13200	9357	71	
9H3_1	-	3365	-	2,4
9H3_2	-	3251	-	
10H3_1	-	5735	-	14
10H3_2	-	4688	-	
11H3_1	-	3265	-	28
11H3_2	-	2203	-	
12H3_1	13440	4759	35	47
12H3_2	13440	9510	71	
13H3_1	4990	3108	62	45
13H3_2	4990	5957	119	
14H3_1	7360	8178	111	29
14H3_2	7360	5431	74	
15H3_1	170	443	261	82
15H3_2	170	117	69	
16H3_1	-	3325	-	26
16H3_2	-	2301	-	
17H3_1	671	568	85	39
17H3_2	671	326	49	

Bijlage 3: Resultaten wickbold destructie

Identificatie	Methode W2 SKALAR FLUOR				ICP-AES CHLOOR			
	Ref.waarde F (mg/kg)	Conc. F (mg/kg)	Rend. F %	RSD %	Ref.waarde Cl (mg/kg)	Conc. Cl (mg/kg)	Rend. Cl %	RSD %
1W2a_1	-	< 100	-		9500	9682	102	4,1
1W2a_2	-	< 100	-		9500	10095	106	
1W2a_3	-	< 100	-		9500	10507	111	
2W2a_1	4300	4234	98	2,5	-	< 500	-	
2W2a_2	4300	4025	94		-	< 500	-	
2W2a_3	4300	4144	96		-	< 500	-	
3W2a_1	-	118	-	36	593	552	93	8,4
3W2a_2	-	60	-		593	561	95	
3W2a_3	-	76	-		593	641	108	
4W2a_1	-	484	-	21	11200	10680	95	4,9
4W2a_2	-	340	-		11200	11311	101	
4W2a_3	-	511	-		11200	11781	105	
5W2a_1	-	265	-	14	-	< 500	-	
5W2a_2	-	209	-		-	< 500	-	
5W2a_3	-	271	-		-	< 500	-	
6W2a_1	81	122	150	20	600	< 250	-	
6W2a_2	81	83	103		600	< 250	-	
6W2a_3	81	119	147		600	< 400	-	
7W2a_1	568	414	73	16	119	< 250	-	
7W2a_2	568	377	66		119	< 500	-	
7W2a_3	568	298	53		119	< 250	-	
8W2a_1	-	302	-	8,3	23900	20849	87	5,4
8W2a_2	-	289	-		23900	23076	97	
8W2a_3	-	339	-		23900	22754	95	
9W2a_1	225	346	154	19	59	< 250	-	
9W2a_2	225	249	111		59	< 250	-	
9W2a_3	225	259	115		59	< 250	-	
10W2a_1	-	< 50	-		1380	2077	151	24
10W2a_2	-	< 100	-		1380	1465	106	
10W2a_3	-	< 50	-		1380	1341	97	
11W2a_1	-	105	-	6,0	3700	4557	123	12
11W2a_2	-	116	-		3700	3896	105	
11W2a_3	-	105	-		3700	3604	97	
12W2a_1	-	57	-	0,9	-	986	-	20
12W2a_2	-	58	-		-	707	-	
12W2a_3	-	58	-		-	703	-	
13W2a_1	-	81	-	11	-	793	-	29
13W2a_2	-	94	-		-	472	-	
13W2a_3	-	102	-		-	520	-	
14W2a_1	40400	14873	37	35	-	2230	-	
14W2a_2	40400	9644	24		-	< 2300	-	
14W2a_3	40400	20007	50		-	< 1700	-	
15W2a_1	1650	1273	77	4,0	290	< 250	-	1,3
15W2a_2	1650	1179	71		290	301	104	
15W2a_3	1650	1253	76		290	307	106	
16W2a_1	538	459	85	4,4	323	< 250	-	2,7
16W2a_2	538	496	92		323	353	109	
16W2a_3	538	496	92		323	340	105	
17W2a_1	-	< 50	-		810	699	86	12
17W2a_2	-	< 50	-		810	874	108	
17W2a_3	-	< 50	-		810	849	105	
18W2a_1	-	< 50	-		93	< 250	-	
18W2a_2	-	< 50	-		93	< 250	-	
18W2a_3	-	< 50	-		93	< 250	-	

Methode W2**ICP-AES ZWAVEL**

Identificatie	Ref.waarde S (mg/kg)	Conc. S (mg/kg)	Rend. S %	RSD %
1W2a_1	6500	7210	111	5,7
1W2a_2	6500	6463	99	
1W2a_3	6500	6679	103	
2W2a_1	-	6885	-	2,5
2W2a_2	-	6693	-	
2W2a_3	-	6549	-	
3W2a_1	-	20943	-	3,1
3W2a_2	-	22130	-	
3W2a_3	-	21067	-	
4W2a_1	3600	4516	125	16
4W2a_2	3600	4118	114	
4W2a_3	3600	5591	155	
5W2a_1	50800	45535	90	5,4
5W2a_2	50800	41836	82	
5W2a_3	50800	41219	81	
6W2a_1	290000	264133	91	2,1
6W2a_2	290000	255860	88	
6W2a_3	290000	266241	92	
7W2a_1	-	5068	-	55
7W2a_2	-	10794	-	
7W2a_3	-	4070	-	
8W2a_1	13200	12090	92	5,8
8W2a_2	13200	13539	103	
8W2a_3	13200	13105	99	
9W2a_1	-	6750	-	4,9
9W2a_2	-	6873	-	
9W2a_3	-	6256	-	
10W2a_1	-	11061	-	6,1
10W2a_2	-	11971	-	
10W2a_3	-	10623	-	
11W2a_1	-	4763	-	7,3
11W2a_2	-	4736	-	
11W2a_3	-	4174	-	
12W2a_1	13440	13176	98	4,7
12W2a_2	13440	12153	90	
12W2a_3	13440	12165	91	
13W2a_1	4990	5504	110	6,6
13W2a_2	4990	5050	101	
13W2a_3	4990	4847	97	
14W2a_1	7360	9634	131	10
14W2a_2	7360	11824	161	
14W2a_3	7360	10768	146	
15W2a_1	170	506	298	16
15W2a_2	170	653	384	
15W2a_3	170	491	289	
16W2a_1	-	3305	-	3,6
16W2a_2	-	3551	-	
16W2a_3	-	3426	-	
17W2a_1	671	1199	179	3,1
17W2a_2	671	1135	169	
17W2a_3	671	1138	170	
18W2a_1	78	392	502	12
18W2a_2	78	318	408	
18W2a_3	78	323	414	

Bijlage 4: Resultaten gesloten microgolf destructie

Methode M1	ICP-AES CHLOOR				ICP-AES ZWAVEL			
	Identificatie	Ref.waarde Cl (mg/kg)	Conc. Cl (mg/kg)	Rend. Cl %	RSD %	Ref.waarde S (mg/kg)	Conc. S (mg/kg)	Rend. S %
1M1_1	9500	8411	89	25	6500	6781	104	4,1
1M1_2	9500	5877	62		6500	6397	98	
2M1_1	-	126	-	7,2	-	6998	-	4,3
2M1_2	-	113	-		-	6587	-	
3M1_1	593	96	16	47	-	22720	-	2,4
3M1_2	593	190	32		-	21975	-	
4M1_1	11200	10967	98		3600	3800	106	
5M1_1	-	189	-		50800	47738	94	
6M1_1	600	< 100	-		290000	289245	100	
7M1_1	119	< 100	-		-	1079	-	
8M1_1	23900	21074	88		13200	12346	94	
9M1_1	59	-	-		-	6696	-	
10M1_1	1380	535	39		-	10861	-	
11M1_1	3700	2055	56		-	3898	-	
12M1_1	-	194	-		13440	11459	85	
13M1_1	-	128	-		4990	3587	72	
14M1_1	-	< 100	-		7360	4543	62	
15M1_1	290	203	70		170	50	30	

Methode M2 ICP-AES ZWAVEL

Identificatie	Ref.waarde S (mg/kg)	Conc. S (mg/kg)	Rend. S %	RSD %
1M2_1	6500	5022	77	5,2
1M2_2	6500	5405	83	
2M2_1	-	1541	-	82
2M2_2	-	5759	-	
3M2_1	-	16702	-	11
3M2_2	-	16947	-	
3M2_3	-	20259	-	
4M2_1	3600	3917	109	5,0
4M2_2	3600	3648	101	
5M2_1	50800	50807	100	7,9
5M2_2	50800	45429	89	
6M2_1	290000	307124	106	
7M2_1	-	1475	-	32
7M2_2	-	925	-	
8M2_1	13200	12841	97	1,5
8M2_2	13200	12567	95	
9M2_1	-	6618	-	2,3
9M2_2	-	6404	-	
10M2_1	-	8587	-	9,7
10M2_3	-	7486	-	
11M2_1	-	2968	-	13
11M2_3	-	3551	-	
12M2_1	13440	9837	73	22
12M2_2	13440	7173	53	
13M2_1	4990	441	9	83
13M2_2	4990	1693	34	
14M2_1	7360	13553	184	26
14M2_2	7360	9344	127	
15M2_1	170	198	116	16
15M2_2	170	157	92	
16M2_1	-	3990	-	13
16M2_2	-	3341	-	
17M2_1	671	548	82	20
17M2_2	671	410	61	
18M2_1	78	< 50	-	
18M2_2	78	< 50	-	
19M2_1	2075	1787	86	0,4
19M2_2	2075	1776	86	
20M2_1	8300	9242	111	0,1
20M2_2	8300	9231	111	

Bijlage 5: Resultaten destructie met high pressure asher

Identificatie	Methode A5 ICP-AES CHLOOR				ICP-AES ZWAVEL			
	Ref.waarde Cl (mg/kg)	Conc. Cl (mg/kg)	Rend. Cl %	RSD %	Ref.waarde S (mg/kg)	Conc. S (mg/kg)	Rend. S %	RSD %
1A5_1	9500	9576	101	6,3	6500	6545	101	4,1
1A5_2	9500	10365	109		6500	6374	98	
1A5_4	9500	9168	97		6500	6899	106	
2A5_1	-	< 200	-		-	6749	-	6,4
2A5_2	-	< 200	-		-	5968	-	
2A5_3	-	< 200	-		-	6568	-	
3A5_1	593	471	79	9,7	-	23490	-	7,3
3A5_2	593	536	90		-	20884	-	
3A5_4	593	446	75		-	23975	-	
4A5_1	11200	10925	98	1,6	3600	3681	102	8,6
4A5_2	11200	10877	97		3600	3563	99	
4A5_3	11200	10604	95		3600	3120	87	
5A5_1	-	< 200	-		50800	44308	87	2,1
5A5_2	-	< 200	-		50800	43583	86	
5A5_3	-	< 200	-		50800	45426	89	
6A5_1	600	< 200	-		290000	297400	103	5,1
6A5_2	600	< 200	-		290000	280994	97	
6A5_3	600	< 200	-		290000	268543	93	
7A5_1	119	< 200	-		-	857	-	12
7A5_2	119	< 200	-		-	758	-	
7A5_3	119	< 200	-		-	960	-	
8A5_1	23900	22453	94	1,5	13200	12667	96	6,9
8A5_2	23900	22561	94		13200	12145	92	
8A5_3	23900	21945	92		13200	11048	84	
9A5_1	59	< 200	-		-	7448	-	8,5
9A5_2	59	< 200	-		-	6315	-	
9A5_3	59	< 200	-		-	6666	-	
10A5_1	1380	1316	95	3,5	-	11366	-	4,3
10A5_2	1380	1410	102		-	11815	-	
10A5_3	1380	1349	98		-	10849	-	
11A5_1	3700	3706	100	0,9	-	4045	-	7,3
11A5_2	3700	3773	102		-	4511	-	
11A5_3	3700	3730	101		-	3940	-	
12A5_1	-	475	-	9,4	13440	11984	89	3,2
12A5_2	-	474	-		13440	12368	92	
12A5_3	-	557	-		13440	12769	95	
13A5_1	-	409	-	8,3	4990	4771	96	2,3
13A5_2	-	349	-		4990	4571	92	
13A5_3	-	400	-		4990	4750	95	
14A5_1	-	212	-	8,2	7360	9030	123	7,2
14A5_3	-	250	-		7361	10089	137	
14A5_4	-	228	-		7360	10371	141	
15A5_1	290	300	104	7,2	170	152	90	6,1
15A5_2	290	261	90		170	151	89	
15A5_4	290	275	95		170	168	99	
16A5_1	323	275	85	7,5	-	3724	-	3,1
16A5_3	324	236	73		-	3647	-	
16A5_4	323	261	81		-	3877	-	
17A5_1	810	339	42	13	671	644	96	3,3
17A5_2	810	264	33		671	639	95	
17A5_3	810	289	36		671	678	101	

ICP-AES CHLOOR

ICP-AES ZWAVEL

Identificatie	Ref.waarde Cl (mg/kg)	Conc. Cl (mg/kg)	Rend. Cl %	RSD %	Ref.waarde S (mg/kg)	Conc. S (mg/kg)	Rend. S %	RSD %
18A5_1	93	< 200	-		78	59	76	6,3
18A5_2	93	< 200	-		78	66	85	
18A5_4	93	< 200	-		78	65	84	
19A5_1	-	< 200	-		2075	1964	95	4,6
19A5_2	-	< 200	-		2075	1864	90	
19A5_3	-	< 200	-		2075	2043	98	
20A5_1	-	< 200	-		8300	9341	113	7,9
20A5_2	-	< 200	-		8300	8031	97	
20A5_3	-	< 200	-		8300	9114	110	

Bijlage 6: Resultaten destructie met fusie – opgeloste smelt

Methode O1					SKALAR FLUOR		ICP-AES CHLOOR	
Identificatie	Ref.waarde F (mg/kg)	Conc. F (mg/kg)	Rend. F %	RSD %	Ref.waarde Cl (mg/kg)	Conc. Cl (mg/kg)	Rend. Cl %	RSD %
1O1_1	-	< 120	-		9500	2787	29	
2O1_1	4300	488	11		-	< 125	-	
3O1_1	-	< 125	-		593	391	66	2,8
3O2_1	-	156	-		593	407	69	
4O1_1	-	445	-	20	11200	9364	84	8,1
4O2_1	-	590	-		11200	10494	94	
5O1_1	-	311	-	34	-	< 125	-	
5O1_2	-	190	-		-	< 125	-	
6O1_1	81	134	165		600	< 125	-	
7O1_1	568	504	89		119	< 125	-	
8O1_1	-	395	-		23900	21516	90	
9O1_1	225	243	108		59	< 125	-	
10O1_1	-	< 125	-		1380	1204	87	
11O1_1	-	< 125	-		3700	3089	83	
12O1_1	-	< 125	-		-	450	-	
13O1_1	-	< 125	-		-	288	-	
14O1_1	40400	16209	40		-	< 125	-	
15O1_1	1650	1309	79	25	290	182	63	8,5
15O2_1	1650	1882	114		290	206	71	
16O1_1	538	470	87		323	127	39	
17O1_1	-	< 125	-		810	647	80	
18O1_1	-	< 125	-		93	< 125	-	

Methode O1					ICP-AES ZWAVEL	
Identificatie	Ref.waarde S (mg/kg)	Conc. S (mg/kg)	Rend. S %	RSD %		
1O1_1	6500	3881	60			
2O1_1	-	4310	-			
3O1_1	-	19905	-			9,5
3O2_1	-	22770	-			
4O1_1	3600	3616	100			7,7
4O2_1	3600	4034	112			
5O1_1	50800	36960	73			7,4
5O1_2	50800	41053	81			
6O1_1	290000	275716	95			
7O1_1	-	750	-			
8O1_1	13200	12785	97			
9O1_1	-	5296	-			
10O1_1	-	8324	-			
11O1_1	-	2284	-			
12O1_1	13440	6310	47			
13O1_1	4990	1261	25			
14O1_1	7360	5267	72			
15O1_1	170	165	97			23
15O2_1	170	228	134			
16O1_1	-	3349	-			
17O1_1	671	643	96			
18O1_1	78	71	91			

Bijlage 7: Resultaten WD-XRF van tabletten

Identificatie	WD-XRF CHLOOR				WD-XRF ZWAVEL			
	Ref.waarde Cl (mg/kg)	Conc. Cl (mg/kg)	Rend. Cl %	RSD %	Ref.waarde S (mg/kg)	Conc. S (mg/kg)	Rend. S %	RSD %
1T1_1	9500	13800	145		6500	5480	84	
3T1_1	593	694	117	20	-	17700	-	15
3T1_2	593	520	88		-	14300	-	
4T1_1	11200	12800	114	7,3	3600	4540	126	9,0
4T1_2	11200	14200	127		3600	5160	143	
5T1_1	-	141	-		50800	48200	95	
6T1_1	600	89	15		290000	197000	68	15
6T1_2	600	-	-		290000	159000	55	
7T1_1	119	103	87	1,4	-	1480	-	29
7T1_2	119	101	85		-	977	-	
8T1_1	23900	22200	93	0,9	13200	11800	89	15
8T1_2	23900	22500	94		13200	14500	110	
9T1_1	59	69	117		-	5910	-	
10T1_1	1380	1580	114	19	-	9360	-	13
10T1_2	1380	1210	88		-	7750	-	
11T1_1	3700	4550	123	18	-	5080	-	13
11T1_2	3700	3530	95		-	4230	-	
12T1_1	-	715	-		13440	8540	64	14
12T1_2	-	-	-		13440	7010	52	
13T1_1	-	597	-		4990	5620	113	16
13T1_2	-	-	-		4990	4490	90	
14T1_1	-	215	-		7360	6610	90	
15T1_1	290	269	93		170	193	114	
16T1_1	323	344	107	9,0	-	4360	-	3,6
16T1_2	323	391	121		-	4590	-	