

(Contract 041482)

Analyse van houtafval

Finaal rapport

C. Vanhoof, A. Borburgh, C. Kenis, G. Vanermen en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van de OVAM

2004/MIM/R/134

Milieumetingen

December 2004

INHOUDSTAFEL

OVERZICHT TABELLEN.....	2
OVERZICHT FIGUREN	2
OVERZICHT FOTO'S.....	3
1 SITUERING ONDERZOEK	4
2 MONSTERNEMING VAN HOUTAFVAL	8
2.1 INLEIDING	8
2.2 ACHTERGROND MONSTERNEMING	8
2.3 AANDACHTSPUNTEN MONSTERNEMING HOUTAFVAL	10
2.3.1 Case 1: bemonstering van een opslagsilo (houtstof en –snippers).....	10
2.3.2 Case 2: bemonstering van een voorraadhoop houtresten (spaanders)	11
2.3.3 Case 3: bemonstering in het productieproces houtrecyclage (transportband)	12
2.4 BRONNEN	14
3 MONSTERVOORBEHANDELING VAN HOUTAFVAL	15
4 ANALYSEMETHODEN VOOR HOUTAFVAL	17
4.1 BEPALING VAN AS, CU, CR EN PB.....	17
4.1.1 Verhogen destructiegewicht van het houtmonster.....	17
4.1.2 Optimaliseren destructiemethoden.....	17
4.1.3 Besluit metaalanalysen.....	21
4.2 BEPALING VAN FLUOR EN CHLOOR IN HOUT	22
4.2.1 Destructiemethode voor de bepaling van Cl in houtafval	22
4.2.2 Analytische bepaling van fluor na bomverbranding	25
4.2.3 Resultaten ringtest.....	26
4.2.4 Besluit halogeerbepaling in houtafval.....	29
4.3 BEPALING VAN PENTACHLOORFENOL EN BENZO(A)PYREEN IN HOUT	30
4.3.1 Ontwikkeling procedure	30
4.3.2 Prestatiekenmerken van pentachloorfenol en benzo(a)pyreen.....	32
5 SNELLE ANALYSETECHNIEKEN VOOR HOUTAFVAL.....	33
5.1 INLEIDING	33
5.2 KWALITATIEVE METINGEN MET CHEMISCHE KLEURTESTEN	33
5.2.1 Chroom azurol S kleurtest.....	34
5.2.2 PAN indicator.....	36
5.2.3 Besluit kleurindicatoren	38
5.3 LASER INDUCED BREAK-DOWN SPECTROSCOPY (LIBS) TECHNOLOGIE	38
5.3.1 Principe.....	38
5.3.2 Mogelijkheden en beperkingen.....	39
5.3.3 Aanvullende literatuurgegevens	40
5.3.4 Besluit LIBS.....	41
5.4 X-STRALENFLUORESCENTIE (XRF).....	41
5.4.1 Principe.....	41
5.4.2 Mogelijkheden en beperkingen.....	43
5.4.3 Aanvullende literatuurgegevens	44
5.4.4 Besluit draagbare ED-XRF.....	46
5.5 IMMUNO-ASSAY TESTEN VOOR DE SCREENING VAN PCP EN PAK'S.....	46
5.6 FLUORESCENTIEMETINGEN VOOR DE SCREENING VAN BAP	46
5.6.1 Extractie en fluorescentiemeting	46
5.6.2 Laser induced fluorescence spectroscopy	47
5.7 FIBER-OPTIC RAMAN SPECTROSCOPIE	48

5.8	SCREENING VAN PCP DOOR THERMISCHE DESORPTIE EN FOTOAKOESTISCHE DETECTIE	49
5.9	THERMISCHE DESORPTIE ION MOBILITY SPECTROSCOPY VOOR DE SCREENING VAN PCP EN BAP ..	49
5.10	BESLUIT SNELLE ANALYSETECHNIKEN VOOR HOUTAFVAL	51
6	REFERENTIES	53

OVERZICHT TABELLEN

Tabel 1:	Cr contaminatie bij vermalen	16
Tabel 2:	Bepalingsgrenzen voor de metalen in hout.....	17
Tabel 3:	Vergelijkende metaalanalysen op houtmonsters i.f.v. destructie.....	18
Tabel 4:	Monstergewichten	19
Tabel 5:	Analyseresultaten van houtmonster 20043403 i.f.v. destructie.....	19
Tabel 6:	Analyseresultaten van houtmonster 20043404 i.f.v. destructie.....	20
Tabel 7:	Vergelijkende resultaten van fijngemalen houtmonsters i.f.v. destructie.....	21
Tabel 8:	Bepalingsgrenzen voor halogenen in hout.....	22
Tabel 9:	Procedure zuurstofbomverbranding	23
Tabel 10:	HPA ontsluitingsmethode.....	24
Tabel 11:	Cl analyseresultaat van houtmonsters.....	24
Tabel 12:	Fluor resultaten van houtmonster 1 (2004/Hout1)	27
Tabel 13:	Fluor resultaten van houtmonster 2 (2004/Hout2)	27
Tabel 14:	Chloor resultaten van houtmonster 1 (2004/Hout1).....	28
Tabel 15:	Chloor resultaten van houtmonster 2 (2004/Hout2).....	29
Tabel 16:	Vergelijking CMA/3/V versus ASE met aceton/n-hexaan.....	31
Tabel 17:	Prestatiekenmerken pentachloorfenol en benzo(a)pyreen in houtafval	32
Tabel 18:	Chemische kleurtesten	34
Tabel 19:	Detectielimieten voor de matrix hout	41

OVERZICHT FIGUREN

Figuur 1:	Slagkruismolen (Cross beater mill).....	23
Figuur 2:	Mengsels van CCA behandeld en onbehandeld hout.....	35
Figuur 3:	Afvalhout vóór en na behandeling met Chroom azurol S oplossing ³	36
Figuur 4:	Mengmonsters van behandeld en onbehandeld hout met PAN kleurindicator ³	37
Figuur 5:	Interferentie van nagels ⁶	38
Figuur 6:	Schematische weergave LIBS instrument.....	39
Figuur 7:	LIBS spectra van CCA behandeld hout	40
Figuur 8:	Draagbare ED-XRF spectrometer , (A) Niton met radio-actieve isotopen, (B,C,D) ED-XRF met miniatuur X-stralenbuis, resp. Niton, Oxford en Metorex	42
Figuur 9:	Screenen van afval	44
Figuur 10:	Resultaten van As, Cr en Cu in hout met een draagbaar Niton XRF systeem	45
Figuur 11:	InPhotote TM draagbare Raman spectrometer.....	49
Figuur 12:	Schematisch diagram van een ion mobility spectrometer	50
Figuur 13:	Draagbare Ion Mobility spectrometer	51

OVERZICHT FOTO'S

Foto 1a/b: Opslagsilo met houtstof bij meubelverwerkend bedrijf	10
Foto 2: Partij houtspaanders	11
Foto 3a/b: Reduceren van het mengmonster m.b.v. kwarteertechniek	12
Foto 4: Bemonstering houtspaanders aan het eindpunt van het opschoningsproces	13
Foto 5: Staalname spaanderplaatproductie na opmenging met zuiver hout	13
Foto 6: Destructieoplossingen zonder (links) en na voorafgaandelijke verassing (rechts)....	20

1 SITUERING ONDERZOEK

In het kader van het Uitvoeringsplan Houtafval en de implementatie van de verbrandingsrichtlijn 2000/76/EG in Vlarem II is het noodzakelijk dat voor houtafval een bemonsteringsprotocol voorhanden is, alsook procedures voor de voorbereiding en de analyse van houtafval. Deze onderzoeksstudie is opgebouwd uit 4 luiken:

1. Opstellen van een monsternamprotocol voor grote partijen
2. Monstervoorbehandeling voor de analyse van houtafval
3. Analysemethoden voor houtafval
4. Snelle analysetechnieken voor screening van houtafval

De bemonstering en de analyse- en detectiemethoden voor houtafval moeten worden benaderd vanuit twee belangrijke invalshoeken, namelijk recyclage en verbranding van houtafval.

Recyclage van houtafval

In Vlaanderen wordt ca. 600.000 ton post-consumerhoutafval geproduceerd. Het grootste deel daarvan is op één of andere wijze behandeld.

Het beleid rond houtafval is gebaseerd op de volgende principes:

- Scheiding aan de bron: indien mogelijk moet verontreinigd houtafval bij de inzameling al apart worden gehouden, of door de ophaler worden uitgesorteerd. Verontreinigingen kunnen hier eventueel al opgespoord worden via snelle detectiemethoden.
- Niet verontreinigd houtafval maximaal inzetten in materiaalrecyclage, mits de nodige garanties qua samenstelling kunnen worden gegeven.
- Verdunning van afvalstoffen om aan de samenstellingseisen te kunnen voldoen is verboden.
- De samenstellingseisen gelden na de laatste opschoningsstap en vóór vermenging van het opgeschoonde houtafval met andere grondstoffen.

Houtafval kan en mag enkel worden gerecycleerd indien het voldoende ontdaan is van vervuilingen (verf, kunststoffen, metaal, inerten, ...). Verontreinigd houtafval mag niet worden aangewend voor materiaalrecyclage. Dit is voornamelijk verduurzaamd houtafval.

Vlaanderen beschikt over een belangrijke recyclagecapaciteit voor houtafval bij de spaanderplatenindustrie. Deze gebruikt in toenemende mate recyclagehout voor de spaanplaatproductie, zodat momenteel ca. 50 – 60 % van de input bestaat uit houtafval. De spaanplaatproducenten op zich beschikken over 520.000 ton opwerkingscapaciteit voor recyclagehout. Tevens zijn er nog enkele externe opwerkingscapaciteiten voor houtafval bij afvalverwerkers. Deze opwerking is erop gericht om bepaalde verontreinigingen van het houtafval af te scheiden.

In onderstaande tabel worden de verschillende stappen in de inzameling en verwerking van houtafval opgesomd, waarbij telkens wordt aangegeven wat de noden zijn van de toezichthoudende overheden.

Inzameling / verwerking houtafval	Aard houtafval	Bemonsterings- / snelle detectiemethoden handhavingsbeleid
Sortering bij afvalverwerkers	(Verhakseld) houtafval (max.10 cm)	Monsternemingstechnieken Snelle detectiemethoden
Spaanderplattenfabriek – aanlevering (vrachtwagens, -schepen) – opslag in silo's		Monsternemingstechnieken
Outputstromen opwerking van houtafval ⁽¹⁾	– houtspaanders (0-6 mm) – houtstof (vervuild met zware metalen, enz.) – Ferro – Non-ferro – Inerten (glas, stenen, zand) – overige restafvalstoffen	Monsternemingstechnieken – nvt – nvt – nvt – nvt

(1) De opwerking van houtafval kenmerkt zich door een grote doorzet van houtafval en een sterke automatisatie van de processen. Door de grote capaciteiten en de bewerkingsprocessen (breken, vermalen, afzeven, windshifting, flotatie) gebeurt er een sterke homogenisatie van het houtafval. De toezichhoudende overheid moet in deze fase vooral inzicht kunnen krijgen in de samenstelling van het eindproduct van de opwerking (houtspaanders) en de reststroom houtstof die verontreinigd is met zware metalen en andere verontreinigingen.

Verbranding van houtafval

Hier dient allereerst een onderscheid te worden gemaakt tussen de verschillende categorieën houtafval. (definities uit Vlare II)

- **onbehandeld houtafval** : natuurlijk hout, schors inbegrepen, dat alleen een mechanische behandeling heeft ondergaan;
- **niet verontreinigd behandeld houtafval** : behandeld houtafval, met uitzondering van hout dat als gevolg van een behandeling met houtbeschermingsmiddelen of van het aanbrengen van een bedekkingslaag gehalogeneerde organische verbindingen, PAK's, dan wel zware metalen kan bevatten, met inbegrip van met name dergelijk houtafval dat afkomstig is van bouw- en sloopafval. Voor dit houtafval gelden de samenstellingseisen vermeld in artikel 5.2.3bis.4.14 als richtwaarden;
- **verontreinigd behandeld houtafval**: hout dat als gevolg van een behandeling met houtbeschermingsmiddelen of van het aanbrengen van een bedekkingslaag gehalogeneerde organische verbindingen, PAK's, dan wel zware metalen kan bevatten, met inbegrip van met name dergelijk houtafval dat afkomstig is van bouw- en sloopafval, waarbij een of meer samenstellingseisen zoals vermeld in artikel 5.2.3bis.4.14 overschreden worden.

Informatief worden in onderstaande tabel de samenstellingsvoorwaarden gegeven. De samenstellingsvoorwaarden gelden als richtwaarden.

Verontreinigende stof	A (in mg/kg DS)	B (in mg/kg DS)
Arseen en arseenverbindingen, uitgedrukt als arseen (As)	2	4
Koper en koperverbindingen, uitgedrukt als koper (Cu)	20	40
Lood en loodverbindingen, uitgedrukt als lood (Pb)	90	180
Chroom en chroomverbindingen, uitgedrukt als chroom (Cr)	30	60
Fluor en fluorverbindingen, uitgedrukt als F	30	60
Chloor en chloorverbindingen, uitgedrukt als Cl	600	1200
Pentachloorfenol	3	6
Benzo-a-pyreen	0,5	1

Er wordt voldaan aan de samenstellingsvoorwaarden als, per stroom en per leverancier:

- Bij een jaarlijkse en zesmaandelijke bemonstering geen van de concentraties, vermeld in kolom B, overschreden wordt;
- Bij driemaandelijke bemonstering geen van de concentraties, vermeld in kolom B, overschreden wordt en per kalenderjaar minstens drie van de vier metingen voldoen aan de concentraties van kolom A;
- Bij meer dan vier metingen per jaar geen van de concentraties, vermeld in kolom B, overschreden wordt en per kalenderjaar minstens 80 % van de metingen voldoen aan de concentraties van kolom A.

In de praktijk zullen deze samenstellingsvoorwaarden door de toezichthoudende overheid in de volgende situaties gecontroleerd worden:

Verbranding houtafval	Aard houtafval	Bemonsterings- / snelle detectiemethoden handhavingsbeleid
Houtverwerkende industrie: verbranding zelf geproduceerd houtafval voor energieopwekking – Afzonderlijke houtafvalstromen ⁽¹⁾ – Opslag in silo's ⁽²⁾	– Divers: schaafsel, zaagsel, houtstof, -spaanders, -brokken – Mix van schaafsel, zaagsel, houtstof, -spaanders, -brokken	Monsternemingstechnieken
Verbranding extern aangevoerd houtafval ⁽³⁾ – Afzonderlijke houtafvalstromen – Opslag in silo's	Divers: schaafsel, zaagsel, houtstof, -spaanders, -brokken	Monsternemingstechnieken

- (1) Om het verontreinigd houtafval te ontdekken moet men zo vroeg mogelijk in het proces de herkenning uitvoeren. Dit kan op basis van datasheets van de gebruikte producten en materialen, maar ook via gerichte staalname op een afvalstroom, vóór vermenging met andere afvalstromen. Het probleem bestaat er hier in dat deze afvalstromen (stof, zaagsel) vaak direct via de afzuiging vermengd worden met andere stromen, zodat een staalname hier moeilijk realiseerbaar is.
- (2) Deze afvalstoffen worden meestal via een buizensysteem naar een opslagsilo afgevoerd, van waaruit men via een doseerbunker de verbrandingsinstallatie voedt.
- (3) Het komt voor dat post-consumerhoutafval na een rudimentaire opwerking wordt aangeboden voor energieopwekking. Naast een doorlichting van de leverancier, wordt tevens een analyse van het aangevoerde houtafval uitgevoerd.

Dit rapport is vooral een leidraad voor toezichhoudende overheden, maar dient ook als basis voor het opleggen van bemonsterings-en analyseverplichtingen voor bedrijven. Bij het opleggen van deze verplichtingen moet de overheid echter rekening houden met de praktische en financiële haalbaarheid van dergelijke verplichtingen, dit in overleg met de betrokken sectoren.

2 MONSTERNEMING VAN HOUTAFVAL

2.1 Inleiding

De CMA methode voor de Monsterneming van Houtafval (CMA/6/A) is toegevoegd in bijlage 1.

Deze methode beschrijft een bemonsteringsprocedure, specifiek voor de matrix *hout*. Met de termen *hout* en *houtafval* wordt hier zowel onbehandeld, niet-verontreinigd en verontreinigd behandeld houtafval (definities Vlarex) bedoeld. Dit houtafval kan voorkomen onder verschillende vormen, nl. houtstof, zaagsel, schaafsel, houtsnippers, en –spaanders, verhakseld hout, houtbrokken, stukhout, planken, platen, etc. Enkel het behandelde en niet-verontreinigd onbehandeld hout komt in aanmerking voor materiaalrecyclage.

Als uitgangspunt bij het opstellen van deze methode werd een representatieve bemonstering voor ogen gehouden, met als doel de gemiddelde waarde van een aantal verontreinigingsparameters in houtafval te bepalen, en de conformiteit ervan met de regelgeving te toetsen. De procedure is dan ook in eerste instantie gericht op het handhavingsbeleid in het kader van recyclage en verbranding van houtafval. De beschreven methoden zijn evenwel bruikbaar in het kader van zelfcontrole door de producent (interne controle).

In deze paragraaf worden de achtergronden en praktische ervaringen bij het opstellen van de bemonsteringsmethode verder toegelicht.

2.2 Achtergrond monsterneming

De richtlijnen voor bemonstering van houtafval zijn hoofdzakelijk gebaseerd op de Duitse normering RAL-GZ 428 en de Altholzverordnung.

RAL-GZ 428 Probenahme-, Analysen- und Prüfplan für die Überwachung von Recyclingproducten aus Gebrauchholz gemäß der RAL

In het RAL-document maakt men op het vlak van monsterneming onderscheid tussen 2 bemonsteringssituaties: (1) bemonstering van hopen/vrachtwagens/containers en (2) het bemonsteren van de productie. In beide scenario's stelt men afzonderlijke eisen voor het bemonsteren van gerecycleerde houtspaanders (secundair hout) en het bemonsteren van gebroken hout (teritair hout).

- (1) Voor het nemen van monsters uit een (voorraad)hoop wordt op heuphoogte een meetlint rond de hoop gelegd. Op die hoogte wordt op 10 plaatsen een hoeveelheid materiaal genomen (= greep). De 10 bemonsteringspunten worden gelijkmatig verspreid over de omtrek van de (voorraad)hoop. Elke 3^e, 6^e en 9^e greep wordt op ongeveer 30 cm diepte genomen. De 10 grepen worden ter plaatse of in het labo samengesteld tot een mengstaal. Grotere stukken hout in het mengstaal worden gehakseld. Uit het (gehakselde) mengstaal wordt een deelmonster genomen van ongeveer 500 g, dat voor analyse nogmaals opgedeeld wordt in een (laboratorium)staal en tegenstaal.

Bij kleinere partijen (met een omtrek < 10 m) wordt getracht tevens de bovenzijde van de (voorraad)hoop te bemonsteren door de meetband diagonaal over de partij te leggen. Voor het bemonsteren van containers wordt verwezen naar DIN 52 101 (Prüfung von Naturstein und Gesteinkörnungen – Probenahme). Er worden in totaal 5 grepen genomen: één in het middelpunt van de container, en 4 op verspreid op 2 kruisende assen door dit middelpunt. De 1^e en 4^e greep wordt aan het oppervlak genomen, de 2^e en 5^e greep op ca. 30 cm diepte, en de 3^e greep op ca. 60 cm diepte. Per greep dient ongeveer 100 g of ½ liter materiaal genomen te worden. De grepen worden met de hand, schop of gespecialiseerd bemonsteringsapparaat genomen (vervaardigd uit aluminium of staal).

- (2) Indien het op technisch vlak mogelijk is, kunnen de monster(s) rechtstreeks vanuit de productie genomen worden. Als grondregel wordt steeds het eindpunt van het productieproces bemonsterd. Algemeen worden 10 grepen genomen, met een tussenperiode van telkens 5 min. Ook hier wordt het onderscheid gemaakt tussen het bemonsteren van secundair (houtspaanders/-stof) en tertiair hout (stukhout, gebruikt hout). Voor stukken hout wordt als vuistregel voor de greepgrootte een hoeveelheid materiaal ter grootte van een hand genomen. Van de houtspaanders ed. wordt per greep minimaal ca. 200 g of 1 liter genomen. De grepen (10) worden samengesteld tot een mengstaal, en eventueel verspaand/gebroken/verhakseld. Hieruit wordt een deelmonster van 500 g nogmaals verdeeld over het uiteindelijke staal en tegenstaal (elk ca. 250 g). Het samenstellen en bereiden van staal en tegenstaal kan ook door het laboratorium gebeuren.

Er werden aanpassingen voorzien werden met betrekking tot de situatie in Vlaanderen en geldende bemonsteringsrichtlijnen in andere (afval)sectoren.

- Zo werden het gebruik van een wiellader of laadschop (indien beschikbaar op het terrein) opgenomen in de richtlijnen voor het bemonsteren van een voorraadhoop. Deze werkwijze wordt met succes toegepast in het kader van bouwtechnische analyses van gerecycleerde granulaten bouw- en sloopafval van wegen en gebouwen. Deze werkwijze biedt het voordeel dat m.b.v. een laadschop de bulk van materiaal toegankelijk kan worden gemaakt.
- De bemonsteringsintervallen bij het bemonsteren van een materiaalstroom werden verdubbeld om de staalname ruimer in tijd te spreiden. Vooral in het kader van handhaving dient het monster representatief te zijn voor de geproduceerde materiaalstroom.

Bij het opstellen werd tevens rekening gehouden met diverse opmerkingen vanuit de opdrachtgever (OVAM), de betrokken sector van houtverwerkende bedrijven, en praktische ervaringen van betrokken bij monsternemingen ten velde.

Als resultaat werd een ontwerpmethode voorgesteld voor bemonstering van houtafval (zie Bijlage 1). De procedure zal verspreid worden via de Ovam en het Compendium voor Monsterneming en Analyse onder de referentie CMA/6.A. In een bijlage van de ontwerpmethodologie wordt ter informatie het beleidskader geschetst, en wordt de link gegeven tussen het beleidskader en de verschillende bemonsteringsprocedures en -situaties.

Op het vlak van uitvoering, zijn de bemonsteringsmethoden vergelijkbaar met de Europese richtlijnen voor afvalbemonstering die momenteel door CEN (TC 292 “Waste”) in voorbereiding zijn.

2.3 Aandachtspunten monsterneming houtafval

De uitvoerbaarheid van de ontwerpmethode CMA/6/A werd in de praktijk uitgeprobeerd in diverse bemonsteringsituaties: bemonsteren van houtstof/-spaanders, bemonsteren van een voorraadhoop, een opslagsilo en een transportband.

2.3.1 Case 1: bemonstering van een opslagsilo (houtstof en -snippers)

Beschrijving van de bemonsterde partij en monsterneming

Bij een meubelverwerkend bedrijf werd een opslagsilo met houtstof en -snippers bemonsterd. De silo heeft een diameter van 3m, en is ongeveer 10 m hoog. Op het moment van de monsterneming was ongeveer 2.5 à 3 m hoog gevuld met houtresten. De silo was op dat tijdstip niet in werking. De inhoud van de silo is onderaan toegankelijk via een deur van 2m x 1m (zie foto 1a en 1b). Het materiaal in silo bestond uit houtresten, -stof, kleine houtsnippers en zaagsel, die via ventilatoren afgezogen worden uit de productieafdeling. Qua kleur en aard leek materiaal vrij homogeen.

Met een gutsboor werden 10 grepen genomen, ruimtelijk verspreid over het oppervlak van de deuropening. Het materiaal was vlot penetreerbaar met de gutsboor. De helft van de grepen werden aan het oppervlak (0-60 cm) genomen; de andere helft werden op 60-120 cm diepte genomen (eerste boring 0-60 cm werd verwijderd, om in hetzelfde boorgat verder te boren). De grepen werden verzameld in een emmer (10 l) en aldus gehomogeniseerd m.b.v. een plastic laboratoriumhandschap. Vervolgens werd het mengmonster gekwarteerd en werd 1 monsterrecipiënt van 1 l gevuld.

De silo is tevens toegankelijk via een mangat bovenaan. Gezien de beperkte vulhoogte was dit niet de meest optimale



Foto 1a/b: Opslagsilo met houtstof bij meubelverwerkend bedrijf

Opmerkingen bij de monsterneming

- Bij het bemonsteren van opslagsilo's zal zich meestal het probleem stellen van (beperkte) toegankelijkheid. Meestal zijn er vul- en mangaten aanwezig, maar deze bieden geen toegang tot de volledige inhoud van de silo.
- Opslagsilo's worden bij voorkeur bemonsterd aan de materiaalstroom (onderaan) bij het lossen. Installatie van geautomatiseerd bemonsteringsapparatuur verdient in dat geval de aanbeveling.

- Mits aangepaste bemonsteringsapparatuur (met verlengstukken) en veiligheidsmaatregelen kan de bemonstering van bovenuit (mangat) gebeuren.

2.3.2 Case 2: bemonstering van een voorraadhoop houtresten (spaanders)

Beschrijving van de bemonsterde partij en monsterneming

De partij bestaat uit een vracht(en) toegeleverde houtspaanders met maximale lengte van ongeveer 20cm en een dikte van enkele centimeters. Sporadisch kunnen niet-houtachtige materiaaldeeltjes herkend worden (rubber, plastic, papier, stof). De partij is toegankelijk langs alle zijden.



Foto 2: Partij houtspaanders

Opmerkingen bij de monsterneming

- De handmatige bemonstering laat niet toe om tot in de bulk van het materiaal te komen. De bemonstering blijft beperkt tot de oppervlaktelaag. Monsternemers (bijv. toezichthoudende ambtenaars) moeten zich bewust zijn van dit feit. Een grondige visuele inspectie, eventueel m.b.v. assistentie met aanwezige transportmiddelen (wielladers ed.) kan misbruik voorkomen.
- Bij de stalname kan men tevens gebruik maken van aanwezige wielladers/laadschoppen. Met behulp van dergelijk materieel kan zowel het oppervlak als de bulk van hoop houtafval bereikt worden. Er wordt voorgesteld om met een wiellader (of gelijkaardig transportmiddel) min. 4 laadschoppen uit de hoop te nemen. De helft van de laadschoppen wordt, ruimtelijk verspreid, aan het oppervlak genomen, de andere helft wordt in de bulk van de hoop genomen (verplaats hierbij tijdelijk een deel van de voorraadhoop). De gekozen laadschoppen worden op een inerte ondergrond opgemengd m.b.v. van de laadschop, en vervolgens uitgespreid op een laag van ca. 40 cm. Hieruit kunnen met een (hand)schep eenvoudig 10 grepen genomen worden.
- De grepen worden verzameld in een emmer (voor kleine hoeveelheden) of op een inerte ondergrond (grote hoeveelheden). Bij grote spaanders dient deze monsterhoeveelheid verder gereduceerd te worden, om tot het uiteindelijke monster te komen (in 1 of meerdere exemplaren in het geval contrastalen nodig zijn). Het reduceren van de

monstergrootte werd bij de praktijktest met de kwarteertechniek uitgevoerd. Kwarteren met schop is een tijdrovende en arbeidsintensieve bezigheid. Gebruik van een statische spleetverdeler is aangeraden.



Foto 3a/b: Reduceren van het mengmonster m.b.v. kwarteertechniek

- Probleem met “houtvreemde” materialen: indien dergelijke verontreinigingen niet systematisch aanwezig zijn in het materiaal, worden ze verwijderd (zodat deze geen onderdeel van het monster vormen). De aard en geschatte hoeveelheid dient in dat geval zorgvuldig op monsternemingsverslag genoteerd te worden!

2.3.3 Case 3: bemonstering in het productieproces houtrecyclage (transportband)

Beschrijving van de monsterneming

Eén van de uitgangspunten van de ontwerpmethode voor monsterneming van houtafval was de controle van de toezichthoudende overheid op de kwaliteit van gerecycleerde houtspaanders. Hierbij wordt vooral het eindproduct van het opschoningsproces gevisieerd, zijnde houtspaanders tot 6 cm.

Het door de toezichthoudende overheid beoogde bemonsteringspunt aan het eindpunt van het opschoningsproces van de houtspaanders, kan in deze bemonsteringssituatie beschreven worden als een brede transportband (ruim 2.5 m) met een overstortpunt (naar een andere transportband).

De bemonstering werd manueel uitgevoerd door een emmer (inhoud 10 l; dia 28 cm) heen en weer langs de vallende spaantjes te halen. De snelheid waarmee de emmer door de spaanders gaat, werd na enkele pogingen zo aangepast, dat bij één doorhaal heen én terug de emmer ongeveer $\frac{3}{4}$ gevuld was.

De toegankelijkheid van de transportband/overstortpunt was in dit specifieke geval moeilijk bereikbaar (van op een gladde metalen behuizing van de transportband) en gevaarlijk (tijdens het bemonsteren viel één van de emmerdeksels in het overstortpunt!).



Foto 4: Bemonstering houtspaanders aan het eindpunt van het opschoningsproces

Opmerkingen bij de monsterneming

- Het productieproces (opschoning spaanders) in deze praktijktest was niet uitgerust voor bemonstering. De uitvoering was daarom moeilijk en gevaarlijk. Met inachtnahme van veiligheidsvoorschriften en toegankelijkheid van de te bemonsteren materiaalstroom dienen hiervoor zeker voorzieningen voor bemonstering getroffen te worden, bijvoorbeeld meer toegankelijke plaats voor bemonstering en uitrusting met geautomatiseerde bemonsteringsapparatuur.
- Vanwege de moeizame bemonsteringspogingen bij het eindpunt van de opschoning werden tevens andere bemonsteringspunten in het opschonings- en spaanderplaatverwerkingsproces bekeken: bij de input van de spaanplaatproductie (na opmenging met zuiver hout (en lijn)). Qua praktische uitvoering lijkt dergelijk punt beter geschikt voor installatie van geautomatiseerde bemonsteringsapparatuur, en zelfs voor een manuele bemonstering. De keuze van dit bemonsteringspunt in het kader van handhaving en controle van de samenstellingsvoorwaarden is hier echter niet aanvaardbaar, gezien de opmenging met zuivere houtresten (en lijn).



Foto 5: Staalname spaanderplaatproductie na opmenging met zuiver hout

2.4 Bronnen

- Probenahme-, Analysen- und Prüfplan für die Überwachung von Recyclingprodukten aus gebrauchtholz gemäß der RAL – Güterichtlinie RAL-GZ 428 (14/11//1998)
- Texte 50/99, Verfahren zur Holzschutzmittelbestimmung. Statistik der Probenahme und Analytik der Holzschutzmittel in Altholz, Umweltbundesamt (1999)
- NBN EN 351-2:1995 Duurzaamheid van hout en houtwaren - met verduurzaamingsmiddelen behandeld massief hout - Deel 2: Richtlijn voor de monsterneming en de analyse van met verduurzaamingsmiddelen behandeld hout
- NBN EN 212:2003 Houtverduurzamingsmiddelen – Algemene richtlijnen voor monsterneming en voorbereiding van het onderzoek van houtverduurzamingsmiddelen en behandeld hout
- Characterisation of Waste – Sampling of liquid and solid waste materials including paste-like materials and sludges – Technical Report xxxx part 2: Sampling techniques, CEN/TC292/WG1, WI292017 (12/2002)
- NVN 5860, Afvalstoffen – Bemonstering van afval (1999)

3 MONSTERVOORBEHANDELING VAN HOUTAFVAL

De CMA methode voor de Monstervoorbehandeling van Houtafval (CMA/6/B) is toegevoegd in bijlage 2.

Een algemene procedure voor monstervoorbehandeling van bodems, grondwater en afvalstoffen is beschreven in CMA/5/A. In CMA methode CMA/6/B is specifiek voor de matrix *hout* een monstervoorbehandelingsprocedure uitgewerkt waarbij relevante informatie beschreven in CMA/5/A werd overgenomen en verder werd aangevuld.

In het laboratorium dienen verschillende analytische procedures en methoden te worden toegepast op éénzelfde laboratoriummonster. Om deze reden moet deelmonsternamen worden uitgevoerd op dusdanige wijze dat de bekomen testporties representatief zijn voor het oorspronkelijke laboratoriummonster met betrekking tot de gevraagde componenten.

De representativiteit van het laboratoriummonster en de testporties is van groot belang om de kwaliteit en de juistheid van de analytische resultaten te kunnen garanderen. De representativiteit van het laboratoriummonster wordt gespecificeerd in het monsternamenplan. Het doel van dit monstervoorbehandelingsprotocol is het aanduiden van de correcte opeenvolging van handelingen die dienen te worden uitgevoerd op het laboratoriummonster teneinde de representativiteit van de hieruit voortvloeiende testporties te kunnen garanderen. Deze methode beschrijft de aanmaak van representatieve testporties uit het laboratoriummonster, dat werd genomen overeenstemmend met het monsternamenplan, voorafgaand aan fysische en/of chemische analyses.

Aandachtspunten

Bij de monstervoorbehandeling dient bij het verfijnen van het houtmonster aandacht besteed te worden aan de selectie van maalmolen. Indien het element Cr in het houtmonster dient bepaald te worden, moet een maalmolen geselecteerd worden die geen Cr contaminatie veroorzaakt. Routinematig zijn de meeste maalmolens (snijmolen, slagkruismolen, ultracentrifugaal molen,...) uitgerust met RVS onderdelen (rotor, zeven,...). Bepaalde types van maalmolen beschikken eveneens over een optie om het systeem uit te rusten met onderdelen die geen zware metalen vrijzetten (= accessoires voor 'heavy metal free size reduction').

Testen hebben aangetoond dat houtmonsters gemalen met een slagkruismolen of een universele snijmolen welke uitgerust zijn met RVS onderdelen, significante gehalten aan Cr kunnen vrijzetten.

Afvalhoutmonsters werden in het laboratorium fijngemalen met een snijmolen en zuurgedestruerd. Daarnaast werd het groffe afvalhout niet fijngemalen, maar werd een grotere hoeveelheid monster verast, gehomogeniseerd en een fractie werd hieruit genomen voor verdere zuurdestructie. De vergelijkende analyseresultaten voor het element Cr zijn weergegeven in Tabel 1. Deze resultaten tonen duidelijk aan dat een Cr contaminatie is opgetreden bij het vermalen van de monsters. Een afvalhout dat reeds een fijn poeder was, werd niet fijngemalen, maar werd enerzijds rechtstreeks gedestruerd en anderzijds na verassing gedestruerd. Het gehalte aan Cr voor beide destructiemethoden bedroeg 38 mg/kg ds. Verhoging van het Cr gehalte in de andere houtmonsters kan dus duidelijk worden toegeschreven aan contaminatie afkomstig van het maaltoestel.

Tabel 1: Cr contaminatie bij vermalen

Identificatie	Cr (mg/kg ds)	Cr (mg/kg ds)
	Gemalen monster	Niet-gemalen monster
20043900	11	19
20043901	163	6.5
20043902	175	24
20043904	45	17
20043905	52	16
20043906	23	5.1

4 ANALYSEMETHODEN VOOR HOUTAFVAL

De CMA methode welke de Analysemethoden voor Houtafval beschrijft (CMA/6/C) is toegevoegd in bijlage 2.

In dit document worden de verschillende analysemethoden toegelicht met hun mogelijkheden en beperkingen, alsook de resultaten van aanvullend onderzoek.

4.1 Bepaling van As, Cu, Cr en Pb

Voor de bepaling van As, Cu, Pb en Cr in hout wordt vooropgesteld om een zuurdestructie uit te voeren conform CMA/2/II/A.3. Routinematig wordt 0.5g monster gedestruëerd met HF:HNO₃:HCl en aangelengd tot een eindvolume van 100 ml. Het destruaat wordt geanalyseerd met ICP-AES (conform CMA/2/I/B.1).

Voor de verschillende metalen werd de bepalingsgrens getoetst aan de normwaarde (Tabel 2). Als criterium voor het vastleggen van de bepalingsgrens wordt aangenomen dat de bepalingsgrens bij voorkeur een factor 5 en minstens een factor 2 lager is dan de normwaarde. Volgens de voorgeschreven methode kan niet voldaan worden aan deze eis voor het element As.

Tabel 2: Bepalingsgrenzen voor de metalen in hout

Parameter	Norm A (mg/kg ds)	Destructiegewicht (g)	Eindvolume (ml)	Bepalingsgrens ⁽¹⁾ (mg/kg ds)
As	2	0.5	100	4
Cu	20	0.5	100	1
Pb	90	0.5	100	6
Cr	30	0.5	100	2

⁽¹⁾ De bepalingsgrens voor de metaalconcentraties zijn deze zoals bepaald in het Vito rapport 2004/MIM/R/71 *Prestatiekenmerken Vlarebo parameters*.¹

Mogelijke acties die kunnen ondernomen worden om de bepalinggrens van As te verlagen, zijn aanpassingen door te voeren aan de destructiemethode.

4.1.1 Verhogen destructiegewicht van het houtmonster

De vooropgestelde destructiemethode (CMA/2/II/A.3) kan minimaal worden aangepast door 1g te destrueren i.p.v. 0.5g. Hierdoor verlaagt de bepalingsgrens naar 1 mg/kg ds wat enkel voldoet aan het criterium waarbij de bepalingsgrens een factor 2 lager is dan de normwaarde. Destructie van meer dan 1g houtmonster in de destructierecipiënten is in de praktijk moeilijk uitvoerbaar.

4.1.2 Optimaliseren destructiemethoden

In het huidige CMA zijn 2 destructiemethoden opgenomen. Alle bodem- en afvalmonsters moeten gedestruëerd worden met HF:HNO₃:HCl (CMA/2/II/A.3). Enkel compostmonsters worden gedestruëerd volgens de CMA methode CMA/2/IV/C.6. Deze methode omvat een verassing bij 450°C gedurende 6 uur, waarna het monster wordt opgelost in 1M HNO₃. Bij deze destructie wordt steeds 2g monster in bewerking genomen.

Voordeel van de compost destructiemethode is de grotere hoeveelheid monster dat in bewerking kan genomen worden. In Tabel 3 worden een aantal vergelijkende analyses getoond van houtmonsters gedestruerd enerzijds met HF:HNO₃:HCl en anderzijds na verassing en oplossen in HNO₃. Grotendeels worden gelijkwaardige resultaten bekomen voor beide destructiemethoden, toch resulteert de verassingsmethode voor het element Cr en Cu systematisch in lagere meetwaarden. Om uniformiteit in de destructiemethoden te bekomen bij de analyse van bodems en afval wordt ervoor geopteerd om de HF:HNO₃:HCl destructiemethode toe te passen voor de karakterisatie van houtafval.

Tabel 3: Vergelijkende metaalanalysen op houtmonsters i.f.v. destructie

Element	Destructie	20042504 mg/kg ds	20042505 mg/kg ds	20042507 mg/kg ds	20042508 mg/kg ds
Arseen	CMA/2/II/A.3	< 2	< 2	< 2	5.1
	CMA/2/IV/C.6	0.72	0.62	0.90	2.1
Chroom	CMA/2/II/A.3	5.6	5.0	7.9	9.5
	CMA/2/IV/C.6	3.7	3.8	5.6	6.2
Koper	CMA/2/II/A.3	13	5.1	6.1	18
	CMA/2/IV/C.6	4.4	4.5	5.5	7.7
Lood	CMA/2/II/A.3	17	11	68	36
	CMA/2/IV/C.6	14	9.6	64	60

CMA/2/II/A.3: HF:HNO₃:HCl destructie

CMA/2/IV/C.6: Verassing 6 uur bij 450°C, oplossen in 1M HNO₃

Om de hoeveelheid te destrueren monster te verhogen werden een aantal testen doorgevoerd waarbij voorafgaandelijk aan de zuurdestructie een verassing wordt uitgevoerd. Ongeveer 10g monster werd verast bij 450°C gedurende 6 uur, vervolgens werd het verast monster zuurgedestruerd met HF:HNO₃:HCl. Om mogelijke verliezen te traceren bij de verassing werden een aantal houtmonsters gedopeerd. Het verhogen van het monsterhoeveelheid naar 10g resulteert in een verlaging van de bepalingsgrens voor As naar 0.2 mg/kg ds. Volgende testen werden uitgevoerd op 2 fijngemalen en gehomogeniseerde houtmonsters:

- *Methode A*: 0.5 g monster wordt gedestruerd met HF:HNO₃:HCl en aangelengd tot 100 ml (CMA/2/II/A.3).
- *Methode B*: 1 g monster wordt gedestruerd met HF:HNO₃:HCl en aangelengd tot 100 ml (CMA/2/II/A.3).
- *Methode C*: 2 g monster wordt verast bij 450°C gedurende 6 uur, opgelost in HNO₃, en aangelengd tot 100 ml (CMA/2/IV/C.6).
- *Methode D*: 10 g monster wordt verast bij 450°C gedurende 6 uur, de as wordt in zijn geheel overgebracht in ontsluitingsrecipiënt (zonder naspoelen met zuur), gedestruerd met HF:HNO₃:HCl en aangelengd tot 100 ml.
- *Methode E*: 10 g monster wordt gedopeerd met de betrokken elementen, verast bij 450°C gedurende 6 uur, de as wordt overgebracht in ontsluitingsrecipiënt zonder naspoelen met zuur, gedestruerd met HF:HNO₃:HCl en aangelengd tot 100 ml.
- *Methode F*: 10 g monster wordt gedopeerd met de betrokken elementen, verast bij 450°C gedurende 6 uur, de as wordt overgebracht in ontsluitingsrecipiënt en dekroes wordt nagespoeld met zuur, gedestruerd met HF:HNO₃:HCl en aangelengd tot 100 ml.

In Tabel 4 is een overzicht gegeven van de monstergewichten vóór en na verassen, en bij de destructie. Destructie van ± 10 g houtmonster resulteert in ± 0.2 g verast monster, deze hoeveelheid kan in zijn totaliteit verder zuurgedestruëerd worden.

Tabel 4: Monstergewichten

Monsternummer	Methode	Massa (g) vóór verassen	Massa (g) na verassen	Massa (g) in recipiënt
20043403	A	-	-	0.5021
20043404	A	-	-	0.5057
20043403	B	-	-	1.0003
20043404	B	-	-	1.0098
20043403	C	2.0851	-	-
20043404	C	1.9807	-	-
20043403	D	10.0342	0.2414	-
20043404	D	9.8908	0.1672	-
20043403	E	10.0379	0.2483	0.2397
20043404	E	10.0052	0.1753	0.1633
20043403	F	10.0133	0.2472	
20043404	F	10.0269	0.1179	

Tabel 5: Analyseresultaten van houtmonster 20043403 i.f.v. destructie

Methode	Destructie	As mg/kg ds	Cr mg/kg ds	Cu mg/kg ds	Pb mg/kg ds
A	0.5g/100 ml	8.3	55	17	117
B	1g/100ml	8.1	56	15	109
C	2g verassen + HNO ₃ – 100 ml	8.1	39	15	112
D	10 g verassen- as ontsluiten- 100 ml	7.9	57	18	104
Waarde dopering		0.5	12.5	12.5	12.5
Ref.waarde (= resultaat B + dopering)		8.6	68.5	27.5	121.5
E	10 g + spike verassen- as ontsluiten- zonder naspoelen met zuur- 100 ml	8.5 (99%)*	70 (102%)	30 (109%)	120 (99%)
F	10 g + spike verassen- as ontsluiten- naspoelen met zuur - 100 ml	8.9 (104%)	72 (105%)	31 (113%)	121 (100%)

* rendementen dopering

De testen werden uitgevoerd op 2 houtmonsters (20043403-04). De analyseresultaten zijn weergegeven in Tabel 5 voor houtmonster 20043403 en in Tabel 6 voor houtmonster 20043404. Volgende bevindingen kunnen worden genoteerd uit de bekomen resultaten:

- De resultaten voor beide houtmonsters bevestigen dat een destructie waarbij het monster wordt verast en opgelost in HNO₃ (methode C) resulteert in lagere meetwaarden voor het element Cr in vergelijking met een HF:HNO₃:HCl destructie.
- Voorafgaandelijke verassing van 10g monster aan de HF:HNO₃:HCl destructie resulteert in vergelijkbare analyseresultaten met de traditioneel toegepaste HF:HNO₃:HCl destructiemethode.

- Destructie van slechts 0.5g monster resulteert voor houtmonster 20043404 in een minder nauwkeurig As meetwaarde nl. 2.6 mg/kg ds in vergelijking met 2.0 mg/kg ds (methode B), 2.2 mg/kg ds (methode C) en 1.9 mg/kg ds (methode D).
- Tijdens de verassing worden geen verliezen waargenomen. De geaddeerde doperingen worden bij beide houtmonsters teruggevonden.
- Bij rechtstreekse zuurdestructie van het monster wordt een donkere troebele oplossing bekomen welke nog deeltjes bevat. Bovendien treedt er bij de destructie door het gevormde CO₂ schuimvorming op. Het openen van de destructierecipiënten dient langzaam te worden uitgevoerd om alzo verliezen te vermijden. Voorafgaandelijke verassing aan de zuurdestructie resulteert in heldere destructieoplossingen zonder schuimvorming. Bij de verassing wordt immers het organische materiaal voorafgaandelijk verwijderd. In Foto 6 worden de destructieoplossingen getoond zonder en na voorafgaandelijke verassing van de houtmonsters.

Tabel 6: Analyseresultaten van houtmonster 20043404 i.f.v. destructie

Methode	Destructie	As mg/kg ds	Cr mg/kg ds	Cu mg/kg ds	Pb mg/kg ds
A	0.5g/100 ml	2.6	19	8.3	51
B	1g/100ml	2.0	18	7.0	54
C	2g verassen + HNO ₃ – 100 ml	2.2	12	7.0	53
D	10 g verassen- as ontsluiten- 100 ml	1.9	18	7.5	48
Waarde dopering		0.5	12.5	12.5	12.5
Ref.waarde = resultaat B + dopering		2.5	30	19.5	66
E	10 g + spike verassen- as ontsluiten- niet kwantit. overbrengen - 100 ml	2.4 (96%)*	35 (115%)	21 (108%)	64 (96%)
F	10 g + spike verassen- as ontsluiten- kwantit. overbrengen - 100 ml	2.5 (100%)	33 (108%)	21 (108%)	62 (93%)

* rendementen dopering



Foto 6: Destructieoplossingen zonder (links) en na voorafgaandelijke verassing (rechts)

Bijkomende vergelijkende analyses werden uitgevoerd op afvalhoutmonsters. Deze houtmonsters werden voorafgaandelijk verkleind met de universele snijmolen tot 750 µm. Vervolgens werden de monsters enerzijds rechtstreeks gedestruëerd met HF:HNO₃:HCl en anderzijds na verassen van ± 10g. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 7. Uit de resultaten kan afgeleid worden dat er geen vervluchtiging van As optreedt bij de verassing bij 450°C. Voor de verschillende monsters, met uitzondering van monster 20043903, resulteren de beide destructiemethoden in vergelijkbare meetwaarden. Bij het monster 20043903 treden er grotere verschillen op, die eerder kunnen toegeschreven worden aan de heterogeniteit van het monster dan aan de ontsluitingsmethode. Het destrueren van 10g verfijnd monster zal de invloed van de heterogeniteit van houtmonsters beter kunnen ondervangen.

Tabel 7: Vergelijkende resultaten van fijngemalen houtmonsters i.f.v. destructie

Identif.	Methode	As mg/kg ds	Cd mg/kg ds	Cu mg/kg ds	Pb mg/kg ds	Zn mg/kg ds
20043900	HF:HNO ₃ :HCl	< 1	0.35	7.6	20	50
	Verassen+ HF:HNO ₃ :HCl	0.56	0.40	6.8	22	47
20043901	HF:HNO ₃ :HCl	2.1	0.81	92	401	619
	Verassen+ HF:HNO ₃ :HCl	2.1	1.0	83	398	601
20043902	HF:HNO ₃ :HCl	6.3	3.2	29	605	717
	Verassen+ HF:HNO ₃ :HCl	6.6	3.9	26	587	693
20043903	HF:HNO ₃ :HCl	6.6	1.8	29	2450	2270
	Verassen+ HF:HNO ₃ :HCl	8.7	3.4	173	1760	2860
20043904	HF:HNO ₃ :HCl	2.4	0.56	12	220	614
	Verassen+ HF:HNO ₃ :HCl	3.1	0.53	17	233	578
20043905	HF:HNO ₃ :HCl	10	0.78	27	165	363
	Verassen+ HF:HNO ₃ :HCl	11	1.0	30	219	442
20043906	HF:HNO ₃ :HCl	3.7	0.59	11	146	332
	Verassen+ HF:HNO ₃ :HCl	4.0	0.62	10	131	344

De analyseresultaten van Cr zijn niet meegenomen omdat deze analyses werden uitgevoerd op een niet-gemalen monster om Cr contaminatie te vermijden.

4.1.3 Besluit metaalanalysen

Op basis van de bekomen resultaten en bevindingen wordt de HF:HNO₃:HCl destructiemethode na voorafgaandelijk verassing van ± 10 g monster weerhouden als de referentiemethode omwille van volgende redenen:

- Uniformiteit van destructiemethoden wordt behouden bij toepassing van HF:HNO₃:HCl destructie
- Voorafgaandelijk verassing van het monster aan de destructie resulteert in een verlaging van de bepalingslimiet voor As met een factor 20.

- Houtmonsters kunnen vrij heterogeen zijn waardoor regelmatig uitschieters in de resultaten worden bekomen. Door een grotere monsterhoeveelheid (10g) in bewerking te nemen, wordt de invloed van de heterogeniteit meer ondervangen.
- Voorafgaandelijk verassing van het monster aan de destructie resulteert in een heldere destructie-oplossing wat de analyse vereenvoudigt.

4.2 Bepaling van fluor en chloor in hout

Voor de bepaling van fluor en chloor in hout wordt als ontsluitingstechniek de bomverbranding conform CMA/2/II/B.2 vooropgesteld. De analytische bepaling van fluor kan uitgevoerd worden met ionenchromatografie, ion-selectieve electrode (ISE, CMA/2/I/C.1.1) of met een doorstroomanalysestelsel (FA, CMA/2/I/C.1.2). De analytische bepaling van chloor in het destruaat wordt uitgevoerd met ionenchromatografie (IC, CMA/2/I/C.3). De analytische bepaling van Cl kan eveneens titrimetrisch of met een doorstroomanalyse worden uitgevoerd. Hierbij dient echter opgemerkt te worden dat deze methoden niet selectief zijn voor chloor, daar de halogenen als groep worden gemeten.

Bij het uitvoeren van de bomverbranding wordt routinematig 0.5g monster gedestruueerd en opgelost in 100 ml absorptievloeistof. Zoals weergegeven in Tabel 8 bedraagt de bepalingsgrens van Cl 200 mg/kg ds. Bijgevolg wordt er voldaan aan de minimale eis dat de bepalingsgrens een factor 2 lager moet liggen dan de toetsingswaarde. De bepalingsgrens voor F bedraagt 20 mg/kg ds en ligt dus geen factor 2 lager dan de toetsingswaarde.

Tabel 8: Bepalingsgrenzen voor halogenen in hout

Parameter	Norm A (mg/kg ds)	Destructiegewicht (g)	Eindvolume (ml)	Techniek	Bepalingsgrens (mg/kg ds)
F	30	0.5	100	FA	20
				ISE	20
Cl	600	0.5	100	IC	200

4.2.1 Destructiemethode voor de bepaling van Cl in houtafval

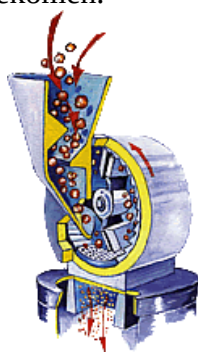
In 2003 werd in het kader van het raamcontract met OVAM een uitgebreide studie uitgevoerd aangaande de bepaling van halogenen en zwavel in diverse matrices, waarbij voornamelijk aandacht werd besteed aan de toe te passen destructiemethode voorafgaandelijk aan de analyse. Tijdens deze studie werd ook de bepaling van chloor in houtafval onderzocht.

4.2.1.1 Experimentele opzet

Gezien geen referentiemateriaal aanwezig is voor de bepaling van chloride op hout kan men enkel de waarden gemeten met de verschillende analysetechnieken onderling vergelijken. Voor deze studie werden 13 reële houtmonsters (20033181-20033194, 20034948-20034950) geselecteerd. Het betrof fijn gemalen houtmonsters (< 250 µm), met uitzondering van de monsters 20033190-94 en 20034948-20034950.

De resultaten van analyses uitgevoerd in 2004 op 5 houtmonsters zijn eveneens toegevoegd aan de tabel van analyseresultaten (Tabel 11) en bevestigen de aanbevelingen geformuleerd in de uitgevoerde studie van 2003. Het betrof 4 fijngemalen monster en 1 grof monster.

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 μm en vervolgens werd deze verder verfijnd en afgezeefd op 250 μm tot een analyseportie van 50 gram werd bekomen.



Figuur 1: Slagkruismolen (Cross beater mill)

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

- zuurstofbom destructie (calorimetrische bom) - Tabel 9
- hoge druk verasser (high pressure asher, HPA) - Tabel 10

Tabel 9: Procedure zuurstofbomverbranding

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

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

- a. Het gewicht aan monster werd aangepast aan de hoeveelheid aanwezige chloriden. Initieel werd van alle monster ± 0.5 g gedestruëerd en opgelost in 100 ml ultrapuur H_2O . Indien, na uitvoering van de bomverbranding, het concentratieniveau van het te bepalen element rond de bepalingsgrens van de betreffende techniek ligt, dient het monstergewicht bij de bomverbranding te worden verhoogd om de analytische meetfout te reduceren (indien nodig in meerdere sequentiële verbrandingsstappen),

Voor de ontsluiting van gemakkelijk verbrandbare monsters zoals steenkool, hout, kolen/slib, olie, polymeren,... werd geen olie toegevoegd.

- b. 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. Na ontsteking dient ten minste 15 minuten te worden gewacht vooraleer de bom uit het water te nemen.

Tabel 10: HPA ontsluitingsmethode

	Methode A5
Recipiënt	kwarts
Massa monster	0.25 g
Reagentia	4 ml HNO_3^* 0.5 ml H_2O_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/of 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).

4.2.1.2 Analyseresultaten

In Tabel 11 zijn de chloride gehalten (mg Cl/kg ds) samengevat van de verschillende bepalingen die werden uitgevoerd.

Tabel 11: Cl analyseresultaat van houtmonsters

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

Vito code	Bomverbranding			HPA
	IC	ICP-AES	WD-XRF	ICP-AES
	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds
20042504	152	-	145	145
20042505	157	-	181	194
20042506	366	-	335	384
20042507	171	-	183	140
20042508	158	-	146	138

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 rendementsverliezen mogelijk zijn door ontsluiting – hogere gehalten worden teruggevonden met deze methode. Op basis van de resultaten kan worden gesteld dat na ontsluiting met high pressure asher goede resultaten worden verkregen die de reeds bekomen meetwaarden na bomverbranding en WD-XRF bevestigen.

4.2.1.3 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 gevolgd door 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 also 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.

4.2.2 Analytische bepaling van fluor na bomverbranding

De bepaling van F kan eveneens worden uitgevoerd op het destruaat na bomverbranding. Vermits de richtwaarde (30 mg/kg ds) voor F in hout zeer laag is, is het noodzakelijk om een lagere bepalingsgrens voor F te bekomen. Om de bepalingsgrens van fluor te verlagen kan het monstergewicht bij de destructie verhoogd worden naar 1g. Hierbij dienen meerdere sequentiële verbrandingsstappen te worden uitgevoerd omdat slechts 0.2-0.5g kan gebracht worden in de monsterhouder. Bij destructie van 1g monster dat wordt opgelost in 100 ml absorptievloeistof wordt een bepalingsgrens van 10 mg/kg ds bekomen.

4.2.3 Resultaten ringtest

De onderzoeksresultaten van de studie betreffende de bepaling van halogenen en zwavel in vaste stoffen, werd aan de verschillende erkende laboratoria teruggekoppeld. Aan de laboratoria werden een aantal ringtestmonsters waaronder 2 houtmonsters bezorgd, voor de bepaling van chloor en fluor. Deze monsters dienden geanalyseerd te worden enerzijds met de referentiemeetmethoden en anderzijds met alternatieve methoden ter vergelijking.

Houtmonster 1 (2004/Hout1) is een afvalhout afkomstig van een houtverwerkingsbedrijf. Houtmonster 2 (2004/Hout2) is een in de handel verkrijgbare spaanplaat. Beide monsters werden verkleind door zagen. Vervolgens werden de monsters in de kruisslagmolen verfijnd tot 200 μm . De gehomogeniseerde houtmonsters werden verdeeld over verschillende monsterrecipiënten en vervolgens aan de deelnemende laboratoria bezorgd.

4.2.3.1 Fluor resultaten

Voor de bepaling van fluor is de bomverbranding de referentiemethode. Deze destructiemethode werd door alle deelnemende laboratoria toegepast. Als alternatieve methode werd door 1 labo hydropyrolyse toegepast. De analytische bepaling werd uitgevoerd met flow analyser, ion-selectieve electrode of ionenchromatografie. In Tabel 12 en Tabel 13 zijn de F resultaten weergegeven van de 2 houtmonsters.

In de houtmonsters is een zeer laag gehalte aan F aanwezig. Gemiddelde waarden bekomen na bomverbranding situeren zich tussen 15 en 20 mg/kg ds. Een vergelijkbaar analyseresultaat werd bekomen na hydropyrolyse destructie. Gezien dit lage gehalte is gesitueerd rond de bepalinggrens, is de procentuele relatieve standaard deviatie van de verschillende laboresultaten na bomverbranding hoog. Vermits de richtwaarde van de samenstelling van niet verontreinigd houtafval voor F 30 mg/kg ds bedraagt, zal de meetonzekerheid rond deze richtwaarde hoog zijn. Bovendien worden bij de analyse van F in houtmonsters regelmatig uitschieters gedetecteerd omwille van de heterogene verdeling van F in houtmonsters. Bijgevolg is het aangewezen om duplo analyses voor de F bepaling uit te voeren om also een representatieve meetwaarde te bekomen.

Legende bij onderstaande tabellen:

FA flow analyser

CFA continuous flow analyser

SFA segmented flow analyser

ISE ion selectieve electrode

IC ionenchromatografie

HPA hoge druk verassing

ICP-AES geïnduceerd gekoppeld plasma atoomemissie spectrometrie

WD-XRF golflengte dispersieve X-stralenfluorescentie spectrometrie

Onderlijnde resultaten : de resultaten van Labo 1 werden voor alle monsters systematisch verwijderd omwille van te hoge afwijkingen.

Italic resultaten: uitschieters bepaald met Grubbs test

Gemiddelde waarde werd berekend na verwijdering van Grubbs uitschieters (en resultaten Labo 1)

Tabel 12: Fluor resultaten van houtmonster 1 (2004/Hout1)

	Analyse- methode	Procedure	Referentiemethode = bomverbranding	Hydropyrolyse
			mg/kg ds	mg/kg ds
Vito	FA FA	1g/100ml-H ₂ O 1g/100ml-H ₂ O	15,2 11,6	
Labo 1	ISE ISE ISE	0,5g/50ml-H ₂ O 0,5g/50ml-H ₂ O 0,5g/50ml-H ₂ O	<u>113</u> <u>92</u> <u>96</u>	
Labo 2	IC IC	0,5g/100ml- H ₂ O 0,5g/50ml-NaOH	< 20 31	
Labo 3	ISE ISE	1g/100ml-H ₂ O 1,2g/100ml-H ₂ O	19,9 20,1	
Labo 4	ISE IC	1g/100 ml-KOH 1g/100ml-KOH	235 159	
Labo 5	ISE IC ISE	1g/100ml-H ₂ O 1g/100ml-H ₂ O 0,5g/100ml-H ₂ O	21,3 17,9 -	13
Labo 6	SFA+ISE IC	1,2g/50ml-HNO ₃ -H ₂ O 1,2g/50ml-HNO ₃ -H ₂ O	11,6 9,9	
Labo 7	ISE	1g/100 ml-HCO ₃ /CO ₃	34,1	
Gemidd. Stdev % RSD			19,3 8,1 41,9	13

Tabel 13: Fluor resultaten van houtmonster 2 (2004/Hout2)

	Analyse- methode	Procedure	Referentiemethode = bomverbranding	Hydropyrolyse
			mg/kg ds	mg/kg ds
Vito	FA FA	1g/100ml-H ₂ O 1g/100ml-H ₂ O	12,1 12,4	
Labo 1	ISE ISE ISE	0,5g/50ml-H ₂ O 0,5g/50ml-H ₂ O 0,5g/50ml-H ₂ O	<u>136</u> <u>99</u> <u>94</u>	
Labo 2	IC IC	0,5g/100ml- H ₂ O 0,5g/50ml-NaOH	< 20 32	
Labo 3	ISE ISE	1g/100ml-H ₂ O 1g/100ml-H ₂ O	14,2 14,4	
Labo 4	ISE IC	1g/100 ml-KOH 1g/100ml-KOH	46,5 17	
Labo 5	ISE IC ISE	1g/100ml-H ₂ O 1g/100ml-H ₂ O 0,5g/100ml-H ₂ O	19,2 19,9 -	19,1
Labo 6	SFA+ISE IC	1,2g/50ml-HNO ₃ -H ₂ O 1,2g/50ml-HNO ₃ -H ₂ O	15 14	
Gemidd. Stdev % RSD			15,4 2,8 18,1	19,1

4.2.3.2 Chloor resultaten

Voor de bepaling van chloor is de bomverbranding de referentiemethode. Deze destructiemethode werd door alle deelnemende laboratoria toegepast. Als alternatieve methode werd de hydropyrolyse en de hoge druk verassing (HPA) toegepast. De analytische bepaling werd uitgevoerd met flow analyser, ionenchromatografie, titrimetrisch of ICP-AES. Een rechtstreekse bepaling van Cl op de houtmonsters werd uitgevoerd met WD-XRF (screeningsmethode). In Tabel 14 en Tabel 15 zijn de Cl resultaten weergegeven van de 2 houtmonsters.

De gemiddelde meetwaarde na bomverbranding bedraagt voor Cl resp. 1000 mg/kg ds en 442 mg/kg ds. De % RSD is gesitueerd rond 10 % (resp. 8% en 12%) wat aanvaardbaar is. De resultaten na HPA ontsluiting en de WD-XRF analyse bevestigen deze gemiddelde meetwaarden. Na hydropyrolyse wordt een afwijkende meetresultaat bekomen voor beide houtmonsters. Gezien de richtwaarde van de samenstelling van niet verontreinigd hout voor Cl 600 mg/kg ds bedraagt, wordt een duidelijk beeld verkregen van de analytische meetspreiding rond deze richtwaarde.

Tabel 14: Chloor resultaten van houtmonster 1 (2004/Hout1)

	Analyse-methode	Procedure	Ref.methode = bom mg/kg ds	Hydropyr. mg/kg ds	HPA mg/kg ds	WD-XRF mg/kg ds
Vito	IC IC ICP-AES ICP-AES WD-XRF	1g/100ml-H ₂ O 1g/100ml-H ₂ O 0,5g/100 ml 0,5g/100 ml 6g	964 895		971 989	1270
Labo 1	IC IC IC	0,5g/50ml-H ₂ O 0,5g/50ml-H ₂ O 0,5g/50ml-H ₂ O	<u>1517</u> <u>1720</u> <u>1941</u>			
Labo 2	IC IC	0,5g/100ml- H ₂ O 0,5g/50ml-NaOH	957 1044			
Labo 3	IC IC	1g/100ml-H ₂ O 1,2g/100ml-H ₂ O	1109 933			
Labo 4	IC IC IC	1g/100 ml-KOH 1g/100 ml-KOH 1g/100ml-KOH	1040 1130 1100			
Labo 5	IC CFA IC	1g/100ml-H ₂ O 1g/100ml-H ₂ O 0,5g/100ml-H ₂ O	974 1582	159		
Labo 6	Titrim. SFA IC	1,2g/50ml-HNO ₃ -H ₂ O 1,2g/50ml-HNO ₃ -H ₂ O 1,2g/50ml-HNO ₃ -H ₂ O	1003 946 907			
Labo 7	IC	1g/100ml-HCO ₃ /CO ₃	596			
Gemidd. Stdev % RSD			1000 81,3 8,1	159	980,0 12,7 1,3	1270

Tabel 15: Chloor resultaten van houtmonster 2 (2004/Hout2)

	Analyse- methode	Procedure	Ref.methode = bom	Hydropyr.	HPA	WD-XRF
			mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds
Vito	IC IC ICP-AES ICP-AES WD-XRF	1g/100ml-H ₂ O 1g/100ml-H ₂ O 0,5g/100 ml 0,5g/100 ml 6g	393 366		457 416	518
Labo 1	IC IC IC	0,5g/50ml-H ₂ O 0,5g/50ml-H ₂ O 0,5g/50ml-H ₂ O	< 10 < 10 < 10			
Labo 2	IC IC	0,5g/100ml- H ₂ O 0,5g/50ml-NaOH	501 510			
Labo 3	IC IC	1g/100ml-H ₂ O 1g/100ml-H ₂ O	484 500			
Labo 4	IC IC IC	1g/100 ml-KOH 1g/100 ml-KOH 1g/100ml-KOH	525 477 448			
Labo 5	IC CFA IC	1g/100ml-H ₂ O 1g/100ml-H ₂ O 0,5g/100ml-H ₂ O	656 682	254		
Labo 6	Titrim. SFA IC	1,2g/50ml-HNO ₃ -H ₂ O 1,2g/50ml-HNO ₃ -H ₂ O 1,2g/50ml-HNO ₃ -H ₂ O	389 383 415			
Labo 7	IC	1g/100ml-HCO ₃ /CO ₃	352			
Gemidd. Stdev % RSD			442 54,6 12,4	254	437 29,0 6,6	518

4.2.3.3 Besluit ringtest

Voor de bepaling van F en Cl in houtmonsters kan de bomverbranding als destructiemethode worden toegepast. Voor de bepaling van Cl kan als alternatieve destructiemethode ook een hoge druk verassing (HPA) worden uitgevoerd.

4.2.4 Besluit halogeenbepaling in houtafval

Voor de bepaling van fluor en chloor in hout wordt als ontsluitingstechniek de bomverbranding conform CMA/2/II/B.2 als referentiemethode vooropgesteld. De analytische bepaling van fluor kan uitgevoerd worden met ionenchromatografie, ion-selectieve electrode (ISE, CMA/2/I/C.1.1) of met een doorstroomanalysestelsel (FA, CMA/2/I/C.1.2). De analytische bepaling van chloor in het destruaat wordt uitgevoerd met ionenchromatografie (IC, CMA/2/I/C.3) of ICP-AES. De analytische bepaling van Cl kan eveneens titrimetrisch of met een doorstroomanalyse worden uitgevoerd. Hierbij dient echter opgemerkt te worden dat naast Cl ook Br wordt gedetecteerd. Deze laatste analytische bepalingen omvatten dus een totaal halogeen bepaling.

Als aandachtspunten bij de bepaling dient te worden opgemerkt dat voldoende monster wordt gedestruueerd enerzijds om een lage bepalingslimiet te bekomen en anderzijds om de analytische meetfout te reduceren.

4.3 Bepaling van pentachloorfenol en benzo(a)pyreen in hout

4.3.1 Ontwikkeling procedure

Voor de bepaling van pentachloorfenol en benzo(a)pyreen in hout werd uitgegaan van het rapport “BCR-683”. In dit rapport staat vermeld dat bij gebruik van een niet polair oplosmiddel er onvoldoende terugvinding is van pentachloorfenol. Met methanol als extractiemiddel werden met de verschillende, toegepaste methoden wel goede terugvindingen verkregen.

De werkwijze bestaat uit de volgende stappen:

- Extractie met een polair oplosmiddel
- Zuivering van het extract
- Afsplitsen van dichloormethaan voor de bepaling van benzo(a)pyreen
- Derivatisering van pentachloorfenol
- Extractie van het gederivatiseerde pentachloorfenol
- Zuiveren met silica/alumina voor benzo(a)pyreen
- Meting van extract met GC-MS in SIM-modus

Extractie

Voor de extractie zijn drie technieken vergeleken namelijk: soxhlet, ultrasoon en “accelerated solvent extraction” (ASE). Soxhlet en ultrasone extractie met methanol als extractiemiddel geven een vergelijkbare terugvinding voor zowel pentachloorfenol (>96%) als benzo(a)pyreen (circa 75%). Bij gebruik van ASE was de terugvinding van pentachloorfenol 10 % lager.

Om praktische redenen wordt de ultrasone extractie aangehouden. Indien bij de ultrasone extractie een tweede stap wordt toegepast met dichloormethaan is er voldoende opbrengst van benzo(a)pyreen. Een tweede, ultrasone extractie met dichloormethaan wordt toegepast om de opbrengst van benzo(a)pyreen te vergroten.

Zuivering

Voor de zuivering met dichloormethaan moet het methanolische extract opgenomen worden in een waterig, basisch milieu om vervolgens neutrale en basische componenten te verwijderen (conform CMA/3/K). Het vooraf indampen van het methanolextract uit de ontsluiting bleek een negatieve invloed te hebben op de terugvinding van pentachloorfenol; indien het extract wordt ingedampt tot enkele milliliters wordt slechts 60 % van toegevoegd pentachloorfenol teruggevonden. De methanolfractie wordt dus niet ingedampt. De voor de zuivering benodigde dichloormethaan wordt vooraf gebruikt om een tweede ultrasone extractie van het monster mee uit te voeren. De beide extracten worden samen gebracht en hieraan wordt vervolgens een waterige, basische oplossing toegevoegd. Indien 0,2 M kaliumcarbonaat in water (pH 10) wordt gebruikt als basisch milieu in plaats van 1 N natronloog (conform CMA/3/K) is de terugvinding van pentachloorfenol vergelijkbaar. Ook blijkt dat één maal extraheren met de gebruikte carbonaatbuffer voldoende is; pentachloorfenol wordt voor bijna 100 % in de eerste stap teruggevonden.

Na intensief mengen en centrifugeren wordt de onderstaande laag dichloormethaan kwantitatief afgesplitst om later -na een extra zuivering- benzo(a)pyreen in te gaan bepalen.

Derivatisering

De derivatisering wordt conform CMA/3/K uitgevoerd; om de derivatisering kwantitatief te laten verlopen is tenminste 500 µL azijnzuuranhydride nodig.

Na extractie met n-hexaan en indampen tot een geschikt eindvolume kan het extract gemeten worden.

Zuivering voor benzo(a)pyreen

De afgesplitste dichloormethaan wordt gewisseld naar 1 milliliter n-hexaan. Dit residu wordt gefractioneerd over een kolom met –van onder naar boven- 1 gram alumina, 3 gram silica en 0,5 gram natriumsulfaat. Na opbrengen van het residu wordt gewassen met 12 ml n-hexaan (deze fractie mag weg) vervolgens wordt benzo(a)pyreen geëluëerd met 20 milliliter dichloormethaan/n-hexaan (50/50).

Na indampen en een wissel naar toluen kan het extract gemeten worden.

Meting

De metingen van pentachloorfenol en van benzo(a)pyreen worden separaat uitgevoerd op een gaschromatograaf met een apolaire capillaire kolom; een massaspectrometer wordt gebruikt als detector telkens met specifieke ionen voor zowel component als interne standaard.

Vergelijking Ultrasonische extractie (CMA/3/V) versus ASE met aceton/n-hexaan (50/50).

Voor een aantal monsters werden de gehalten aan pentachloorfenol en benzo(a)pyreen met twee verschillende extractiesystemen bepaald. Enerzijds werd gewerkt met “accelerated solvent extraction” (ASE) met een mengsel van één deel aceton en één deel n-hexaan. Anderzijds werd een ultrasone extractie met achtereenvolgens methanol en dichloormethaan gebruikt (conform CMA/3/V). De vergelijking van de resultaten (zie Tabel 16) leert dat in het geval van pentachloorfenol slechts bij drie monsters de “ASE” dit een resultaat oplevert gelijkwaardig aan dat van de ultrasone extractie, in de andere gevallen is er sprake van een onderschatting. De identiteit van het gemeten signaal werd bevestigd middels een tweede isotoopmassa. Voor benzo(a)pyreen werden vergelijkbare resultaten verkregen.

Het gebruik van een extractie met aceton/n-hexaan (50/50) leidt in het geval van de matrix hout tot een onderschatting van het gehalte aan pentachloorfenol.

Tabel 16: Vergelijking CMA/3/V versus ASE met aceton/n-hexaan.

Pentachloorfenol				
resultaat in mg/kg	isotoop-ratio PCP (theor): 1,54			
	isotoop-ratio:			
	CMA/3/V	ASE	CMA/3/V	ASE
2004 3900	2,45	1,53	1,55	1,54
2004 3901	2,26	0,86	1,55	1,55
2004 3902	4,57	1,96	1,55	1,53
2004 3903	1,57	1,23	1,54	1,54
2004 3904	5,65	5,38	1,55	1,55
2004 3905	4,20	3,89	1,55	1,55
2004 3906	9,11	4,71	1,55	1,55

Benzo(a)pyreen

resultaat in mg/kg	CMA/3/V	ASE
2004 3900	0,15	0,41
2004 3901	1,13	1,32
2004 3902	2,72	2,90
2004 3903	2,42	4,26
2004 3904	1,66	1,67
2004 3905	1,41	1,28
2004 3906	0,58	0,96

Met de uitgewerkte procedure (conform CMA/3/V) werden de prestatiekenmerken bepaald.

4.3.2 Prestatiekenmerken van pentachloorfenol en benzo(a)pyreen

Met de procedure (conform CMA/3/V) werden de prestatiekenmerken bepaald.

Aan de hand van een referentiepreparaat (BCR-683) werden op verschillende dagen het gehalte aan pentachloorfenol en benzo(a)pyreen bepaald, de terugvinding van pentachloorfenol was gemiddeld 92 % met een relatieve standaarddeviatie van 14 %; voor benzo(a)pyreen was de gemiddelde terugvinding 80 % met een relatieve standaarddeviatie van 5 % (zie Tabel 17)

Voor twee reële monsters (Hout A en Hout B) werden de herhaalbaarheid en de reproduceerbaarheid bepaald. De resultaten zijn opgenomen in Tabel 17.

Tabel 17: Prestatiekenmerken pentachloorfenol en benzo(a)pyreen in houtafval

Pentachloorfenol

Staal	RSD	rsd	juistheid	meetonzekerheid	AG
BCR-683	14%	---	92%	37%	---
Hout 1	7%	2%	---	---	5 µg/kg
Hout 2	10%	8%	---	---	6 µg/kg

Benzo(a)pyreen

Staal	RSD	rsd	juistheid	meetonzekerheid	AG
BCR-683	5%	---	80%	31%	---
Hout 1	5%	3%	---	---	4 µg/kg
Hout 2	4%	4%	---	---	6 µg/kg

(RSD: intralaboratoriumreproduceerbaarheid, rsd: herhaalbaarheid en AG: aantoonbaarheidsgrens)

5 SNELLE ANALYSETECHNIEKEN VOOR HOUTAFVAL

5.1 Inleiding

Het gebruik van snelle detectietechnieken kan van nut zijn zowel bij de *recyclage van houtafval* als bij de *verbranding van houtafval* waarbij de toezichthoudende overheid deze technieken kan inzetten voor het uitvoeren van controles, terwijl de industrie deze kan aanwenden voor het optimaliseren van hun processen.

Bij de *recyclage van houtafval* wordt ernaar gestreefd om verontreinigd houtafval reeds aan de bron uit de kringloop te verwijderen. Indien mogelijk moet verontreinigd hout bij de inzameling apart gehouden worden, of door de ophaler worden uitgesorteerd. Verontreinigingen kunnen hier al opgespoord worden met snelle analysetechnieken.

De toezichthoudende overheid daarentegen moet in de verschillende fasen van het recyclageproces (zowel na sortering bij afvalwerkers als bij de outputstromen bij opwerking van houtafval in de spaanderplattenfabriek) kunnen controles uitvoeren waarbij het gebruik van veldanalysetechnieken een snelle en efficiënte controle toelaten.

Bij de *verbranding van extern aangevoerd houtafval* is het gewenst om te controleren of het houtafval al dan niet verontreinigd is. Met snelle detectiemethoden kunnen analyses op het aangevoerde houtafval worden uitgevoerd.

In de literatuur zijn een aantal studies aangaande snelle en alternatieve technieken voor het screenen van behandeld hout beschreven door Solo-Gabriele et al.², Irle et al.³ en I. Rochester.⁴ De belangrijkste informatie uit deze rapporten met aanvullende literatuurgegevens worden in dit rapport opgenomen. Voor het screenen van houtafval op locatie dienen snelle veldanalysetechnieken ingezet te worden. Hierbij kunnen zowel kwalitatieve als kwantitatieve technieken onderscheiden worden. Belangrijk hierbij te noteren is dat de kwantitatieve resultaten die bekomen worden met de veldanalysetechnieken evenwel minder betrouwbaar zijn dan de resultaten van analyses die worden uitgevoerd in een laboratorium. Niettemin kunnen deze analyseresultaten aangewend worden om gecontamineerd houtafval uit de verwerkingscyclus te verwijderen. Als kwalitatieve metingen kunnen chemische kleurtesten worden toegepast waarbij het gebruik van Chroom azurol S en PAN indicator meermaals wordt beschreven voor de detectie van koper als maat voor de aanwezigheid van CCA (koper-chroom-arseen) behandeld hout. Voor het uitvoeren van kwantitatieve analyses kan Laser Induced Breakdown spectroscopie (LIBS) of X-stralenfluorescentie spectrometrie (XRF) worden toegepast. Beide technieken bepalen de metaalconcentratie in de te analyseren monsters. Snelle screeningsmethoden voor de detectie van halogenen in houtafval worden in de literatuur niet beschreven.

5.2 Kwalitatieve metingen met chemische kleurtesten

De aanwezigheid van houtverduurzamingsmiddelen in houtafval kan m.b.v. kwalitatieve kleurtesten getoetst worden. Aanwezige contaminanten zoals koper kunnen gedetecteerd worden door het houtafval te behandelen met een geschikt chromogeen materiaal. De chemische reagentia worden m.b.v. een verstuiver op het houtafval gebracht. De vorming van een specifieke kleur, eigen aan een bepaalde contaminant, kan duiden op de aanwezigheid van houtverduurzamingsmiddelen. In Tabel 18 is een overzicht gegeven van

mogelijke kleurtesten die kunnen worden toegepast.⁵ Kleurtesten uitgevoerd door Irle et al.³ met Chroom azurol S en PAN indicator toonden aan dat beide methoden kunnen worden toegepast, maar bij de Chroom azurol S test is de kleur visueel beter detecteerbaar.

Tabel 18: Chemische kleurtesten

Contaminant	Reagentia	Kleurverandering	
		Van	Naar
Koper	Dithio-oxamide en natriumacetaat	Lichtgeel	Donkergroen
	Diethylammonium diethyldithiocarbonaat	Lichtgeel	Donkergroen
	Chroom azurol S oplossing	Geel	Blauw
	1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN indicator)	Oranje	Rood
Chroom	1,5-diphenylcarbazine	Lichtgeel	Violet
Fluor	Zirconyl chloride en natrium alizarinsulphonaat	Rood	Fel geel
Pentachloorfenol	Triammonium citraat en na 10 min. 4-ammoniumphenozone en kaliumferricyanide	Geel	Groen

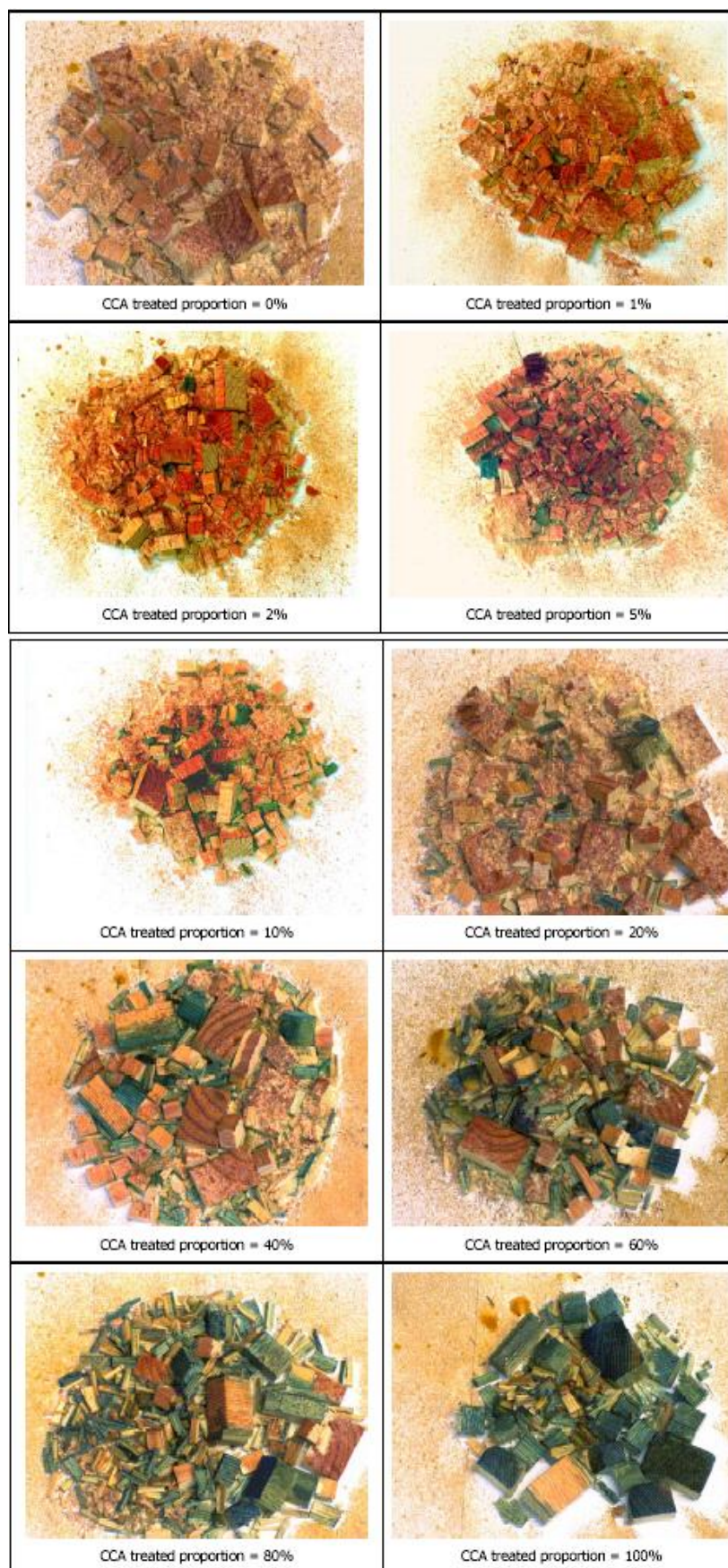
5.2.1 Chroom azurol S kleurtest

De indicator oplossing wordt bereid uit 0.5 gew% Chroom azurol S en 5 gew% natriumacetaat en opgelost in water. De oplossing wordt in een verstuiver (spuitbus) gebracht. Het afvalhout wordt hiermee behandeld en na 1 minuut reactietijd kan een visuele beoordeling uitgevoerd worden.

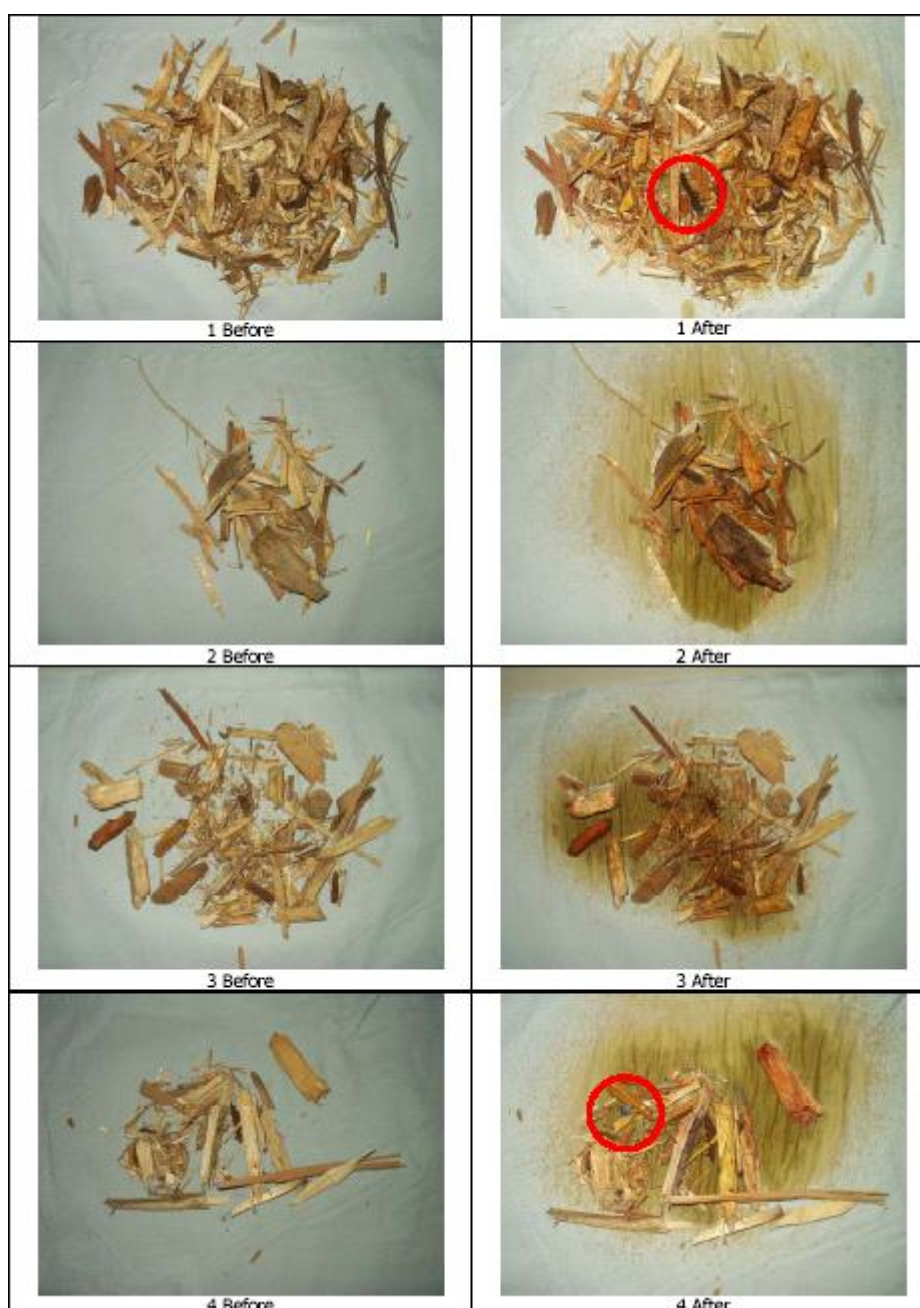
Bij de testen uitgevoerd door Irle et al.³ werden houtmonsters behandeld met CCA zouten gemengd met onbehandeld hout in welbepaalde verhoudingen. Op deze monsters werd vervolgens Chroom azurol S oplossing verstoven. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Figuur 2. Zelfs indien slecht 1% van de houtmonsters is behandeld met CCA is dit visueel waarneembaar.

In Figuur 3 zijn foto's weergegeven van recyclage afvalhout welke behandeld werden met Chroom azurol S oplossing. Bij monster 1 en 4 is een blauwe kleurspot waarneembaar wat duidt op de aanwezigheid van CCA behandelde houtdeeltjes.

Deze Chroom Azurol S kleurtesten tonen aan dat de aanwezigheid van CCA behandeld hout kan getraceerd worden.



Figuur 2: Mengsels van CCA behandeld en onbehandeld hout na verstuiving met Chroom azurol S oplossing³

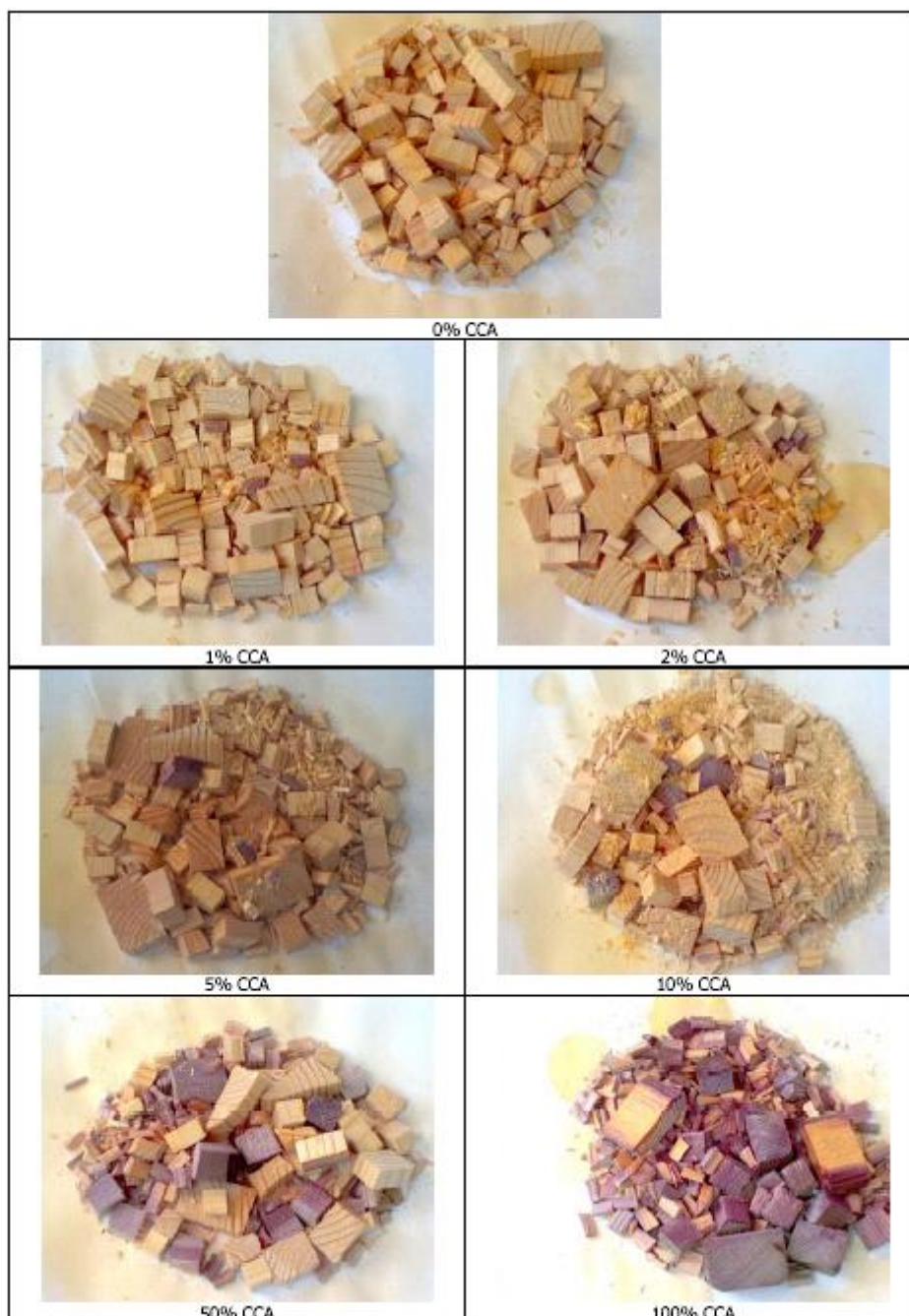


Figuur 3: Afvalhout vóór en na behandeling met Chroom azurol S oplossing³

5.2.2 PAN indicator

PAN (1-(2-pyridylazo)-2-naphtal) reageert met koper ter vorming van een roodgekleurd complex. De indicator oplossing bestaat uit 0.05 gew% PAN in methanol. De oorspronkelijke oplossing heeft een oranje kleur.

Irle et al.³ voerden testen uit op mengmonsters van behandeld en onbehandeld hout met de PAN indicator. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Figuur 4. De aanwezigheid van CCA behandelde fracties worden duidelijk getraceerd.



Figuur 4: Mengmonsters van behandeld en onbehandeld hout met PAN kleurindicator³

Solo-Gabriele et al.⁶ hebben de toepasbaarheid van de indicator verder onderzocht. PAN kleurkits werden gedistribueerd aan verschillende houtverwerkingscentra ed. om de efficiëntie van de PAN kleurindicator na te gaan. Globaal gezien werd positieve feedback gegeven met de opmerking dat bij houtverwerkingsbedrijven waar een grote hoeveelheid afval wordt behandeld, de kleurtest te duur en ook te traag is. Voornamelijk positieve feedback werd verkregen van diegene die sporadisch controles dienden uit te voeren, eventueel bij discussiegevallen, alsook om ‘hot spots’ te lokaliseren. Mogelijke interferentie is afkomstig van nagels in de afvalhoutmonsters (Figuur 5).



Figuur 5: Interferentie van nagels⁶

5.2.3 Besluit kleurindicatoren

Kleurindicatoren kunnen aangewend worden voor de detectie van koper als maat voor de aanwezigheid van CCA behandeld hout. Zowel het gebruik van Chroom azurol S als PAN indicatoren biedt mogelijkheden. Deze kleurtesten zijn geschikt om kleine hoeveelheden afvalhout te sorteren alsook om specifieke monsters te controleren. Deze kleurindicatoren kunnen mogelijk gebruikt worden door de toezichhoudende overheid om op een snelle en efficiënte wijze controles te kunnen uitvoeren. Bij positieve resultaten kunnen bijkomende kwantitatieve analyses verricht worden ter bevestiging.

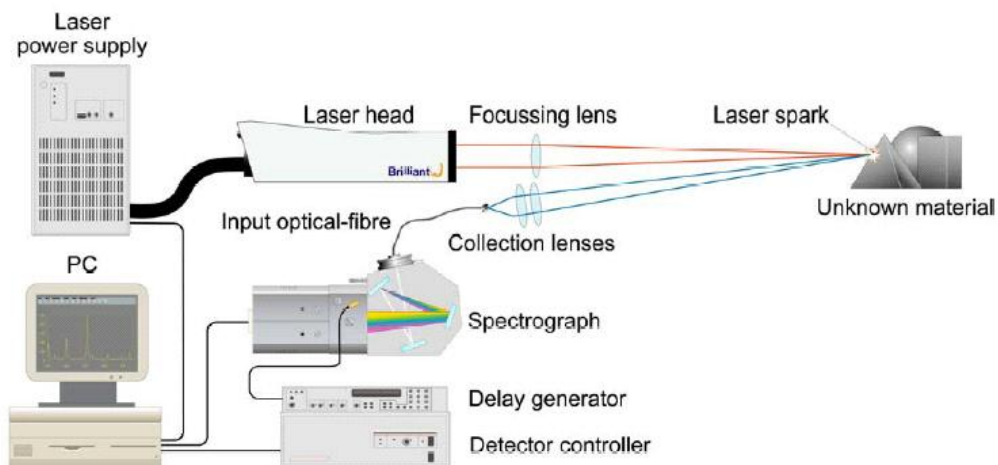
De kleurtesten zijn daarentegen minder geschikt bij bedrijven welke grotere hoeveelheden afvalhout verwerken omwille van de kostprijs.

5.3 Laser Induced Break-down Spectroscopy (LIBS) technologie

5.3.1 Principe

LIBS is een atomaire spectroscopische techniek voor elementanalyse die gebruik maakt van een hoge intensiteit laser. Met een gefocusseerde laser puls wordt door verhitting, verdamping, atomisatie en ionisatie van het materiaal een plasma gecreëerd aan het oppervlak van het te analyseren materiaal. In het plasma worden de atomen, afkomstig van het analysemonster, geëxciteerd en wordt licht geëmitteerd met een specifieke golflengte. De karakteristieken van de geëmitteerde golflengte zijn afhankelijk van de atoomstructuur (elementafhankelijk) en de intensiteit van de emissie is rechtstreeks evenredig met de concentratie van het aanwezige element in het monster. De karakteristieke pieken in het emissiespectrum maken identificatie van de elementen in de minuscule hoeveelheid losgeschoten materiaal mogelijk, die op zich de lokale elementaire samenstelling weerspiegelen.

De analyse is vergelijkbaar met een ICP-AES meting (inductief gekoppeld plasma-atoomemissiespectrometrie). Het grote voordeel van LIBS is dat weinig of geen monstervoorbereiding nodig is en de techniek kan aangewend worden als veldanalysetechniek. Een schematische weergave van de LIBS opstelling is weergegeven in Figuur 6.



Figuur 6: Schematische weergave LIBS instrument

Bij een LIBS analyse worden binnen enkele seconden de verschillende elementen gedetecteerd. De detectielimieten voor anorganische zouten zijn gesitueerd in het lage ppm gebied. Organische componenten kunnen enkel worden gedetecteerd op basis van hun functionele groepen, bijgevolg is enkel een ruwe inschatting mogelijk. Een analytische evaluatie wordt uitgevoerd zonder dat er direct contact is met het monster en zonder monstervoorbehandeling. Een vaste afstand tussen monster en meetsysteem moet gerespecteerd worden.

5.3.2 Mogelijkheden en beperkingen

Op basis van een enquête, ingevuld door fabrikanten, werden volgende technische mogelijkheden en beperkingen van het systeem beschreven⁴:

Technische mogelijkheden:

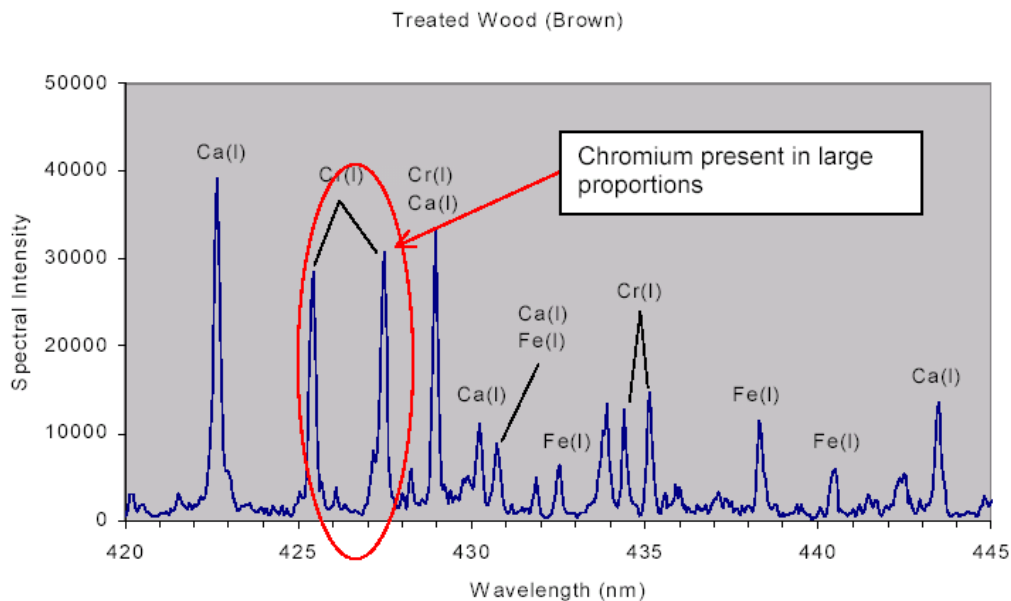
- Brede waaier aan elementen kan geanalyseerd worden, niet mogelijk om koolstof atomen te identificeren.
- Preliminare testen hebben aangetoond dat CCA (koper chroom arseen) zouten kunnen gedetecteerd worden (zie Figuur 7).
- Monstervoorbehandeling is niet vereist.
- Mogelijkheid om analyses uit te voeren tot op een afstand van 20 mm van het monster, maar typisch ± 1 m.
- Training is vereist om met het toestel te werken
- Mogelijk om meer dan 1 element tegelijkertijd te detecteren

Beperkingen:

- Aanvullende metingen zijn noodzakelijk om te controleren dat de opgelegde normen kunnen getoetst worden. Mogelijk liggen voor een aantal elementen de detectielimieten te hoog.
- Kalibraties voor kwantitatieve metingen kunnen beïnvloed worden door het vochtgehalte van het hout. Weinig informatie omtrent deze invloed en andere interferenties op de kalibratie is momenteel beschikbaar.
- Een welbepaalde afstand tussen het monster en het instrument dient gerespecteerd te worden om de optische onderdelen te kunnen focuseren.
- Wekelijkse kalibratie nodig.

Kostprijs:

- 50.000 – 100.000 euro, afhankelijk van de specificaties



Figuur 7: LIBS spectra van CCA behandeld hout

Deze techniek biedt mogelijkheden om ingezet te worden om verontreinigd hout te detecteren op een transportband. De LIBS analyser wordt op een vaste positie gepositioneerd en de afvalstroom passeert op een vaste afstand van het meetsysteem. Om deze techniek op de markt te brengen, dient nog additionele methode ontwikkeling uitgevoerd te worden wat betreft het materiaaltransport. De stukken afvalhout moeten zodanig getransporteerd worden dat ze op een welbepaalde afstand van de LIBS analyser passeren. Bovendien moet een geautomatiseerde methode ontwikkeld worden om de verontreinigde stukken afvalhout te elimineren uit de verwerkingsketen.

5.3.3 Aanvullende literatuurgegevens

Solo-Gabriele et al.⁷ bestudeerde de inzetbaarheid van LIBS voor het on-line sorteren van CCA-behandeld houtafval. De bekomen resultaten toonden aan dat het LIBS systeem inzetbaar is om hout te identificeren gecoat met verf, alsook CCA-behandeld houtafval. Foutief beoordeelde houtmonsters waren over het algemeen oude, verrotte houtmonsters of houtblokken dikker dan 10 cm. De afwijkingen konden grotendeels worden toegeschreven aan de beperkte laser pulsenergie. Een hogere laser pulsenergie zal echter toelaten om in een groter gebied te focuseren en zal bijgevolg toelaten om houtafval van een meer variabele dikte te meten. Het gebruik van een automatisch focuseringssysteem zal het gebruik van het LIBS systeem ten goede komen. Aanvullend onderzoek is nodig om het geëvalueerde systeem te commercialiseren.

Uhl et al.⁸ evalueerden een commercieel beschikbaar mobiel LIBS systeem voor de karakterisatie van houtverduurzamingsmiddelen in timmer- en meubelhout. Zowel experimenten in het labo als op locatie in een recyclagebedrijf werden uitgevoerd, waarbij er werd vanuit gegaan dat het systeem diende ingezet te kunnen worden voor zowel automatische sortering van houtafval als voor inspectie van het inkomend materiaal (batch

controle). Kwalitatieve en kwantitatieve analyses van houtmonsters werden uitgevoerd. De gevoeligheid van het systeem is afhankelijk van het aantal laser pulsen. Een inschatting van de methode detectielimieten voor houtafval zijn weergegeven in Tabel 19. Uit de resultaten komt naar voren dat de uitlijning van het systeem (i.e. focussing) een belangrijke rol speelt voor het bekomen van reproduceerbare en juiste kwantitatieve resultaten. Analyseresultaten bekomen uit één enkele meting worden sterk beïnvloed door de homogeniteit/heterogeniteit van de analysemonsters. Vergelijkende analyseresultaten tussen LIBS en ICP-AES (uitgevoerd op een 3 mm boring) worden bekomen indien een correctiefactor wordt toegepast. Deze factor omvat de daling van de contaminant concentratie naar het midden van het houtmonster toe.

Tabel 19: Detectielimieten voor de matrix hout

Element	Richtwaarde* (mg/kg) Norm A	Detectielimieten (mg/kg) Eén meting	Detectielimieten (mg/kg) Meerdere metingen (20 pulsen)
As	2	15	2.7
Cr	30	< 1	< 1
Cu	20	1.8	0.3
Pb	90	8.4	0.6

* Richtwaarden van de samenstellingsvoorwaarden voor niet-verontreinigd houtafval volgens VLAREM art 5.2.3 bis 4.14.

5.3.4 Besluit LIBS

Het LIBS systeem biedt mogelijkheden om ingezet te worden voor het screenen van houtafval. Aanvullende methode ontwikkeling is noodzakelijk vooraleer het toestel in praktijk kan ingezet worden. Een beperkende factor is de vereiste vaste afstand tussen het analysemonster en het meetsysteem om een optimale focussing te bekomen. Wijzigingen in deze afstand resulteren in afwijkende kwantitatieve meetresultaten. Weinig gegevens zijn bekend van mogelijke interferenties (type hout, vochtgehalte, storende elementen). Het systeem is bij voorkeur inzetbaar in automatische procescontrole. Nadeel van het systeem is de hoge kostprijs.

5.4 X-stralenfluorescentie (XRF)

5.4.1 Principe

X-stralen fluorescentie (XRF) is een snelle, niet-destructieve techniek om kwalitatieve en kwantitatieve bepalingen van elementen uit te voeren. Elk atoom aanwezig in een monster produceert een unieke set aan karakteristieke X-stralen. Energie-dispersieve ED-XRF spectrometers meten het spectrum op van deze karakteristieke X-stralen. De intensiteit van de geëmitteerde karakteristieke X-straling is evenredig met de concentratie van een bepaald element en kan aangewend worden voor de kwantitatieve bepaling van dat element. De detectielimieten zijn zowel element- als matrixafhankelijk.

Het gamma aan commercieel beschikbare ED-XRF systemen is uitgebreid gaande van draagbare veldanalysemeettoestellen, naar bench top systemen, tot high performance

laboratoriumtoestellen. De performantie van de verschillende toestellen is sterk afhankelijk van de opbouw van het toestel waarbij de X-stralenbron, de gebruikte filters en targets, en de detector de bepalende factoren zijn.⁹ Als veldanalysetechniek voor het screenen van houtafval komen de draagbare ED-XRF systemen in aanmerking. Commercieel beschikbare draagbare ED-XRF systemen op de Europese markt zijn weergegeven in Figuur 8.



Figuur 8: Draagbare ED-XRF spectrometer, (A) Niton met radio-actieve isotopen, (B,C,D) ED-XRF met miniatuur X-stralenbuis, resp. Niton, Oxford en Metorex

Meer dan 30 elementen kunnen simultaan bepaald worden met ED-XRF gaande van C (element 5 in de periodieke tabel) tot U (element 92). Hierbij dient wel in acht genomen te worden dat lichte elementen NIET kunnen worden gemeten met draagbare XRF systemen omdat X-stralen met een energie lager dan 2eV – i.e. karakteristieke X-stralen van alle elementen lichter dan chloor (element 17) – sterk worden geabsorbeerd in de lucht. Daardoor dienen XRF analyses van lichte elementen uitgevoerd te worden met een laboratorium XRF meetsysteem uitgerust met een monstercamer voorzien van helium atmosfeer of bij voorkeur onder vacuum. Onder gecontroleerde omstandigheden kunnen dan lichte elementen kwantitatief bepaald worden bv. chloor in olie.

In draagbare ED-XRF systemen worden meestal *radioactieve isotopen* (Fe^{55} , Cd^{109} en Am^{241}) aangewend als X-stralenbron. Het gebruik van deze bronnen vereist een veiligheidsopleiding met aandacht voor het afschermen van de radioactieve stralingen. Voor het bezit en het gebruik van deze bronnen zijn toelatingsdocumenten vereist van de overheidsinstanties omwille van de continue straling die geproduceerd wordt. Bovendien moeten de radio-isotopen bij vervanging op een veilige manier worden geborgen. De nieuwe generatie veldanalysesystemen is uitgerust met een *miniatur X-stralenbuis*, wat de gebruiksvriendelijkheid en de veiligheid van het toestel ten goede komt. Bij deze systemen worden enkel X-stralen gegenereerd als een spanningsveld wordt aangelegd.¹⁰

ED-XRF systemen worden veelal toegepast voor de bepaling van zware metalen in diverse monstertypes (metaal schroot, bodem, gesteenten, hout, filters, plastics,...). De elementconcentratie kan variëren van hoge percentages tot lage ppm. Bij de XRF analyse worden steeds alle elementen aanwezig in het monster gemeten om alzo de nodige correcties te kunnen uitvoeren voor de verschillende optredende effecten (geometrische effecten, spectrale interferenties en matrixeffecten, interelement effecten,...)

5.4.2 Mogelijkheden en beperkingen

Op basis van een enquête, ingevuld door fabrikanten, werden volgende technische mogelijkheden en beperkingen van het systeem beschreven⁴:

Technische mogelijkheden:

- Geen monstervoorbereiding
- Kwalitatieve en kwantitatieve metingen mogelijk
- Detectielimieten: 10-100 mg/kg, elementafhankelijk
- Detectie van anorganische componenten
- Analysetijd tussen 30 en 120 seconden, afhankelijk van de gewenste gevoeligheid
- Draagbaar en compact meetsysteem
- Minimale training vereist, gemakkelijk hanteerbaar toestel en software, gebruiksvriendelijk
- Toepasbaar voor batch analyses, minder geschikt voor on-line analyses van houtafval op transportbanden

Beperkingen:

- Enkel elementen met een atoomnummer hoger dan Na (of Cl/Ti - afh. van toestelconfiguratie) worden gemeten
- Interferenties mogelijk
- Stralingsgevaar mogelijk, vooral bij gebruik van radio-actieve isotopen dienen de nodige veiligheidsmaatregelen in acht genomen te worden

Kostprijs:

- 25.000 – 50.000 euro, afhankelijk van de configuratie

Draagbare ED-XRF systemen zijn niet in staat om lichte elementen zoals chloor te meten omdat deze stralingen in de lucht worden geabsorbeerd. Deze systemen zijn wel geschikt voor het screenen van metalen in afval om alzo een indeling te kunnen maken in de verschillende types. In Figuur 9 worden enkele toepassingen geïllustreerd.

De ontwikkeling van deze draagbare XRF systemen, is reeds ver gevorderd en gecommercialiseerd waardoor deze systemen snel op de markt kunnen gebracht worden. Gezien de zeer uiteenlopende performantie van de verschillende XRF systemen onderling, is het noodzakelijk om per type spectrometer de nodige methode validatie en optimalisatie uit te voeren. Bovendien is het noodzakelijk om voor elke type XRF systeem de detectielimieten vast te leggen waarbij verschillende houttypes dienen gecontroleerd te worden. Het toetsen van de normwaarde voor As (2 mg/kg) is niet haalbaar met de draagbare systemen. De detectielimieten van de andere elementen dienen geverifieerd te worden.



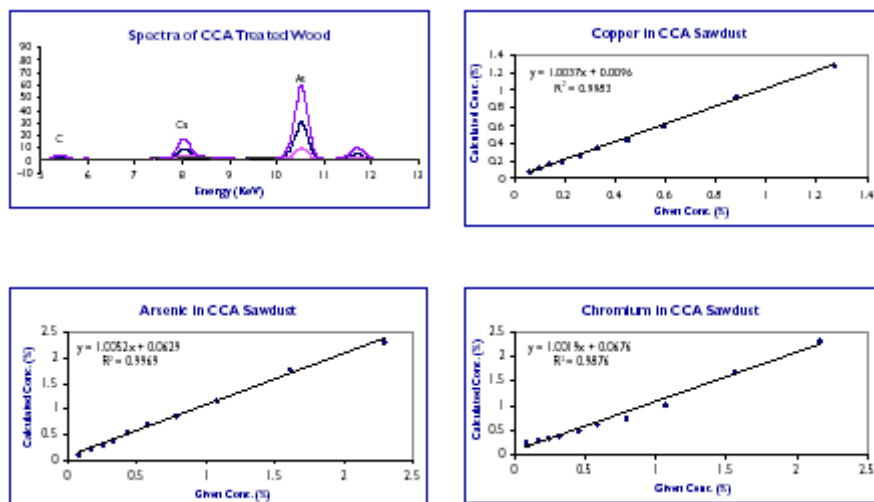
Figuur 9: Screenen van afval

5.4.3 Aanvullende literatuurgegevens

De diversiteit van de commercieel beschikbare ED-XRF spectrometers is zeer groot resulterend in zeer uiteenlopende performanties van de verschillende systemen. Gezien het niet mogelijk is om alle systemen in detail te beschrijven met hun mogelijkheden en beperkingen, worden hieronder enkel de applicaties besproken van draagbare XRF systemen voor de analyse van houtafval.

Meest gesofisticeerde XRF systemen (bench top, high performance) zijn eveneens in staat om houtmonsters te analyseren. Hiervoor dienen de houtmonsters geïncubeerd te worden, gereduceerd te worden in afmetingen, en eventueel fijngemalen te worden voor verdere analyse. De bekomen prestatiekenmerken zijn natuurlijk beter in overeenstemming met deze bekomen met klassieke analysetechnieken. Echter in deze studie wordt het accent gelegd op de toepasbaarheid van de draagbare systemen omdat binnen een aantal seconden/minuten een analyseresultaat gewenst is en dit zonder enige voorbehandeling van het analysemonster. Bijgevolg worden de bench top en high performance systemen niet mee opgenomen.

Mercuro et al.¹¹ beschreef analyseresultaten van As, Cr en Cu in houtzaagsel met een draagbaar Niton XRF meetsysteem. In Figuur 10 wordt enerzijds een XRF spectrum getoond van een CCA behandeld houtmonster, en anderzijds de bekomen analyseresultaten voor As, Cr en Cu van 10 gecertificeerde CCA standaarden. Uit persoonlijke communicatie met de firma Niton over deze applicatie kon afgeleid worden dat de methode detectielimiet (MDL) voor As in houtzaagsel 7-10 mg/kg bedraagt, geanalyseerd met het miniaturbuis uitgerust toestel (120 sec meettijd, 35kV). Momenteel wordt het toestel reeds ingezet voor deze applicatie in Florida.



Figuur 10: Resultaten van As, Cr en Cu in hout met een draagbaar Niton XRF systeem

Solo-Gabriele et al.⁷ beschreef en onderzocht de inzetbaarheid van XRF bij het on-line sorteren van CCA-behandeld houtafval. De analyses werden uitgevoerd met een Spectro-ASOMA toestel dat specifiek voor deze toepassing werd uitgerust met een draagbare meetsonde. De resultaten toonden aan dat XRF in staat is om CCA behandeld hout of hout behandeld met alternatieve houtverduurzamingsmiddelen te onderscheiden van niet behandeld hout. Het systeem is echter niet ontworpen om on-line analyses uit te voeren, waardoor de testen werden uitgevoerd in batch mode op de transportband.

De inzetbaarheid van draagbare XRF systemen voor de bepaling van zware metalen in bodemonsters werd door Vito uitgebreid bestudeerd.⁹ In deze studie werd de draagbare ED-XRF spectrometer Spectrace 9000, uitgerust met een radio-actieve isotoop, geëvalueerd. De belangrijkste conclusies die uit deze studie kunnen afgeleid worden en die eveneens van toepassing zijn op de analyse van houtafval zijn: XRF heeft potentieel als screeningstechniek, maar omwille van de beperkte monstervoorbehandeling kan de bekomen meetwaarde verschillen met deze bekomen met de klassieke analysetechnieken. Bovendien liggen bij de draagbare systemen de detectielimieten hoger dan bij laboratoriumsystemen. Detectielimieten zijn echter matrixafhankelijk; in lichte matrices zoals hout, liggen deze doorgaans lager dan in complexe matrices zoals bodems.

Uit besprekingen met de diverse leveranciers van de ED-XRF toestellen kunnen volgende besluiten geformuleerd worden:

- Niton: Deze draagbare ED-XRF systemen zijn voorzien voor het uitvoeren van verschillende applicaties zoals het screenen van houtafval.
- Oxford: De ED-XRF systemen van Oxford zijn geoptimaliseerd voor screenen van metaallegeringen en het bepalen van lood in verf. Geen applicatie voor het screenen van houtafval is voorhanden.
- Metorex: Deze ED-XRF systemen worden voornamelijk ingezet voor het screenen van metaallegeringen.

5.4.4 Besluit draagbare ED-XRF

De draagbare ED-XRF systemen (en voornamelijk het Niton systeem) bieden momenteel de beste mogelijkheden om op korte termijn te kunnen worden ingezet voor het screenen van houtafval. Het toetsen van de richtwaarde voor As (2 mg/kg) is niet haalbaar, maar niettemin kan het toestel een meerwaarde leveren als screeningstool. Nadeel van deze systemen is de hogere kostprijs.

5.5 Immuno-assay testen voor de screening van PCP en PAK's

Principe van de immuno-assay test

Het betreft hier specifieke testen waarbij gebruik gemaakt wordt van antilichamen die geïmmobiliseerd worden op een drager (bv. reageerbuis of magnetische partikels). Hieraan wordt monsterextract toegevoegd samen met antigen waarbij competitie ontstaat tussen analiet en antigen m.b.t. de bezetting van de actieve plaatsen op de antilichamen. Na bepaalde tijd wordt de oplossing verwijderd en wordt een kleurreagens toegevoegd die koppelt met de geïmmobiliseerde antigenen en kleur doet ontstaan. Hoe intenser de kleur hoe minder analiet aanwezig is.

M.b.v. een spectrofotometer kan, binnen welbepaalde grenzen, een kwantitatieve inschatting gemaakt worden.

Toepassingsgebied

Immuno-assays zijn beschikbaar voor BTEXS, PAK's, PCB's, e.a. Immuno-assay methoden voor PCP en PAK's zijn bv. beschreven in EPA Method 4010A en EPA Method 4035. Commercieel beschikbare assays voor PCP zijn bv. SDI PCP Rapid Assay en Envirogard PCP, voor PAH bv. PAH RISC Test.

Evaluatie

Deze testen zijn vrij gemakkelijk uit te voeren en vereisen geen specifieke analytische scholing. De testen nemen ca 15 tot 30 minuten in beslag. Een voorafgaandelijke extractie van het monster is wel noodzakelijk.

De techniek laat toe te meten tot op ppm niveau, maar wordt gekenmerkt door nogal wat vals positieven (tot 40%) en in mindere mate vals negatieven (2%). De testen zijn niet specifiek voor PCP en BaP, andere structureel verwante verbindingen (andere fenolen of andere PAK's) geven eveneens een respons, zodat geen toetsing mogelijk is aan de PCP en BaP normwaarden. Men bekomt alleen maar een indicatie van mogelijke aanwezigheid van PAK's of fenolen.

5.6 Fluorescentiemetingen voor de screening van BaP

5.6.1 Extractie en fluorescentiemeting

Principe

In dit geval wordt een houtmonster eerst geëxtraheerd met een organisch solvent waarna het extract bestraald wordt met licht van een welbepaalde golflengte gekozen in functie van de te bepalen analiet (excitatie). Daaropvolgend wordt orthogonaal op de excitatierichting het

licht uitgezonden door de analiet gemeten wanneer deze terugvalt naar de oorspronkelijke toestand (emissie). Dit gebeurt bij een voor de analiet karakteristieke golflengte.

Toepassingsgebied

De fluorescentiemeting is een meer selectieve meettechniek. Slechts een beperkt aantal organische verbindingen hebben een fluorescerend vermogen, een vereiste is de aanwezigheid van een liefst zo groot mogelijk aromatisch systeem. PAK's lenen zich dan ook goed voor fluorescentiedetectie. Selectieve detectie van PAK's is mogelijk door een geschikte keuze van excitatie- en emissiegolflengten.

Evaluatie

De techniek is zeer gevoelig en laat toe waarden beneden de normwaarden te detecteren. Er wordt echter een globale PAK-waarde bekomen, toetsing aan individuele normen is niet mogelijk, aangezien geen scheiding van de afzonderlijke PAK's heeft plaats gehad. Voor dit laatste is men aangewezen op vloeistof- of gaschromatografische technieken, die in het laboratorium toegepast dienen te worden.

Grootste bezwaar tegen deze screeningmethode is het ten velde uitvoeren van de extractie. De noodzaak van het meenemen van solventen en proper glaswerk en het contaminatiegevaar maken de methode vanuit praktisch oogpunt weinig opportuun.

5.6.2 Laser induced fluorescence spectroscopy

Principe

Een laserstraal met een welbepaalde golflengte bestraalt via een glasvezelkabel het monsteroppervlak en exciteert hierbij de aanwezige PAK's die een hogere energietoestand aannemen. De PAK's gaan terug naar een lagere energietoestand en emitteren hierbij licht. Het geëmitteerde licht wordt opgevangen loodrecht op de richting van de excitatiestraal en wordt via een glasvezelkabel naar een photonmultiplier gestuurd.

Toepassingsgebied

Het gebruik van deze techniek is beschreven voor zowel bodem als voor water. De techniek werd met succes toegepast in Nederland bij de snelle screening van spoorweglijnen, waar het toestel gemonteerd werd op een treinstel.

Evaluatie

De techniek is zeker bruikbaar met het oog op de snelle screening van een verontreiniging met PAK's en ev. minerale olie voor zover voldoende fluorescerende verbindingen aanwezig zijn.

De techniek is vrij gevoelig; in water wordt een aantoonbaarheidsgrens van 100 ng/l bereikt. Een beperkte semi-kwantitatieve bepaling is mogelijk. Een bepaalde respons threshold kan ingesteld worden overeenkomend met een gekozen drempelwaarde voor totaal PAK's, op basis waarvan de PAK's als aanwezig of afwezig beschouwd worden. In vergelijking met laboratoriumresultaten werd een 95% goede overeenkomst gemeten. De resterende 5% waren vals negatieven. Maar ook hier geldt dat de gemeten PAK waarde geldt voor de gezamenlijke PAK verontreiniging en dus niet specifiek voor BaP.

De techniek kan door een operator met beperkte analytische kennis toegepast worden.

5.7 Fiber-Optic Raman Spectroscopie

Principe

Bij Raman spectroscopie wordt een monochromatische lichtbundel (bv. een 785 nm near IR laser) gericht op het te analyseren materiaal en wordt de niet-elastische lichtverstrooiing resulterend uit de interactie van het invallende licht met de vibratiefrequentie van het molecuul opgemeten. Deze interactie maakt dat de frequentie van het verstrooide licht afwijkt van de excitatiefrequentie; de gemeten afwijkingen geven een patroon in het IR spectrum dat karakteristiek is voor de bestraalde verbinding. Identificatie kan gebeuren door vergelijking van het geregistreerde spectrum met deze aanwezig in een spectrabibliotheek.

Evaluatie

De voordelen van Raman zijn:

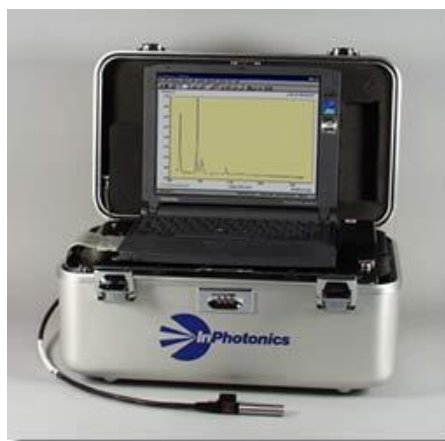
- er is geen of weinig monstervoorbereiding noodzakelijk
- er treedt geen storing op van water, CO₂ en glas (in tegenstelling met IR-spectroscopie); er kan doorheen transparante en translucide verpakkingsmaterialen zoals glas, plasticzakken, PE vaten e.a. gemeten worden (desnoods wordt het signaal gecorrigeerd voor dat van de verpakking)
- er kan gebruik gemaakt worden van optische vezel voor de transmissie van excitatielicht en verstrooid licht; dit maakt Raman geschikt voor veldanalyse
- de laser laat toe metingen op micro-oppervlakken uit te voeren.

Nadelen zijn:

- Raman wordt gestoord door zonlicht en ander achtergrondlicht, zodat afscherming noodzakelijk is
- de techniek is weinig gevoelig en leent zich dus in principe uitsluitend voor bulkmaterialen; heeft men te maken met een vaste matrix (bv. hout) dan kan het signaal hiervoor gecorrigeerd worden om het signaal van de verontreiniging over te houden.

Toepassingsgebied

Hoewel optische vezel Raman spectroscopie reeds een aantal forensische toepassingen kent is de techniek bij ons weten nog niet toegepast in het kader van milieuverontreinigingen. Het lijkt ons echter zinvol om dit in samenspraak met een leverancier te evalueren. Vraag is evenwel of de techniek voldoende gevoelig is. Ook zal opnieuw een gezamenlijk signaal voor chloorfenolen en PAK's en verwante moleculen gemeten worden.



Figuur 11: InPhotote™ draagbare Raman spectrometer

5.8 Screening van PCP door Thermische Desorptie en Fotoakoestische Detectie

Principe¹²

Bij deze screeningmethode wordt het monsteroppervlak in een gesloten kamer bestraald met een halogeenlamp waardoor ev. vluchtige en matig vluchtige verbindingen thermisch van het oppervlak gedesorbeerd worden. Daarna wordt de dampfase bestraald met monochromatisch licht (laser) met een specifieke golflengte overeenkomend met de absorptiegolflengte van de beoogde analiet. Het geabsorbeerde licht veroorzaakt periodische opwarming van de dampfase wat op zijn beurt aanleiding geeft tot regelmatige druk fluctuaties in de kamer. De drukfluctuaties worden opgemeten met een gevoelige microfoon en het geproduceerde geluidsvermogen staat in relatie tot de concentratie.

Toepassingsgebied en evaluatie

De methode is beschreven voor PCP op hout, waarbij een goede correlatie wordt teruggevonden tussen concentratie en signaal. Voor hout vermeldt men een detectiegrens van $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, in een meettijd van 50 sec. Er is geen storing van water. Aangezien de absorptiegolflengte niet specifiek is voor PCP alleen kan men zich verwachten aan een belangrijke fractie vals positieven. Er kan storing optreden door houtpyrolyseproducten die ontstaan bij onzorgvuldig gecontroleerde thermische desorptie.

De toepasbaarheid voor BaP en andere PAK's zal afhangen van de mate waarin de verbindingen gedesorbeerd kunnen worden van het houtoppervlak en dient geëvalueerd te worden.

5.9 Thermische Desorptie Ion Mobility Spectroscopy voor de screening van PCP en BaP

Principe⁴

Zoals hierboven worden vluchtige en matig vluchtige verbindingen thermisch van het monsteroppervlak gedesorbeerd. De verbindingen worden afgeleid over het semi-permeabel membraan van de IMS en worden na migratie doorheen het membraan in de reactiekamer

bij atmosferische druk geïoniseerd door een Ni-63 radioactieve bron. De geïoniseerde verbindingen worden dan door toedoen van een electrostatisch veld en op gepulseerde wijze in een *drift* buis geduwd en komen in een tegenstroom van lucht met een welbepaalde snelheid op een detector terecht (Faraday plaat). De snelheid van migratie is afhankelijk van volume en vorm, men bekomt m.a.w. specifieke migratietijden i.f.v. de aard van de verbinding. De hoogte van het signaal staat in verhouding met de concentratie. De techniek is verwant met time-of-flight massaspectrometrie maar wijkt in die zin af dat onder atmosferische druk i.p.v. onder vacuum gewerkt wordt (zodat geen hoogvacuum pompen ten velde dienen meegenomen te worden) en dat de migratietijd volume gerelateerd is (a.g.v. de luchttegenstroom) i.p.v. massa gerelateerd.

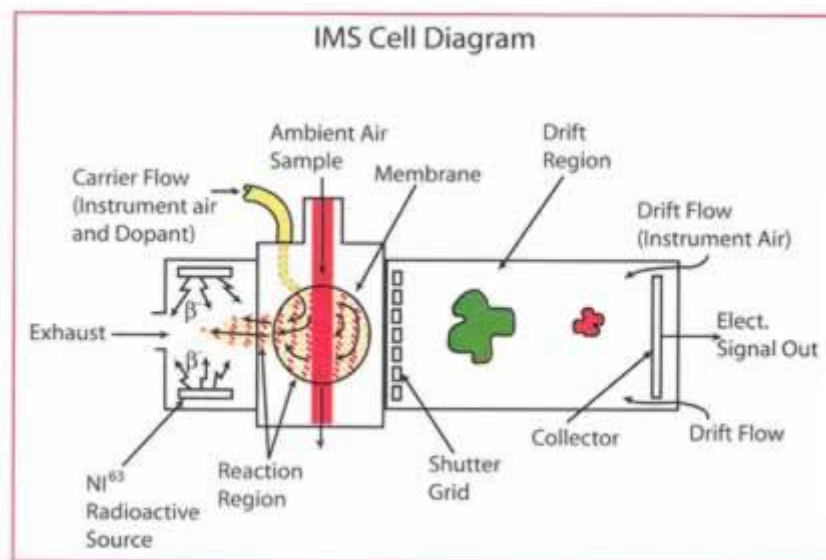


Figure 1. General operation of an IMS analyzer cell

Figuur 12: Schematisch diagram van een ion mobility spectrometer

Toepassingsgebied en evaluatie

IMS wordt reeds veelvuldig als veldtechniek gebruikt voor allerlei toepassingen zoals de detectie van drugs en explosieven bij luchthavencontroles, van oorlogsgassen en van ongewenste chemicaliën in industriële processen. Ook voor de detectie van houtconserveringsmiddelen in houtafval is de techniek (in combinatie met een thermische desorptie-eenheid) reeds aangewend. De techniek is zeer gevoelig, er wordt melding gemaakt van een detectiegrens van 1 µg/kg. De analyse vraagt geen speciale voorbereiding en kan in 2 minuten uitgevoerd worden. Naar interpretatie toe vraagt de techniek echter wel een intensieve opleiding.

In tegenstelling tot bovenstaande methoden biedt IMS wel de mogelijkheid tot specifieke detectie van PCP. De toepasbaarheid voor de detectie van BaP en andere PAK's zal ook hier afhangen van de mate waarin de verbindingen gedesorbeerd kunnen worden van het houtoppervlak en moet dus geëvalueerd worden.



Figuur 13: Draagbare Ion Mobility spectrometer

5.10 Besluit snelle analysetechnieken voor houtafval

In de literatuur zijn verschillende snelle en alternatieve technieken voor het screenen van metalen in houtafval beschreven. Afhankelijk van de geselecteerde techniek, kunnen kwalitatieve of semi-kwantitatieve analyseresultaten bekomen worden. De kwalitatieve testen omvatten chemische kleurtesten die koper traceren als maat voor de aanwezigheid van CCA behandeld hout. Voor de kwantitatieve screening van de metaalconcentraties (As, Cu, Cr, Pb) bieden het draagbare ED-XRF toestel en het LIBS meetsysteem mogelijkheden.

Als analysetool voor het uitvoeren van *controles door de toezichthoudende overheid* is een snelle en mobiele test noodzakelijk. Hiervoor bieden de kwalitatieve kleurtesten en het draagbare ED-XRF systeem de meeste mogelijkheden. Ter onderbouwing van de literatuurstudie is het aangewezen om beide meettechnieken verder in praktijk te toetsen naar praktische en economische haalbaarheid. Vergelijkende analyses van reële afvalhoutmonsters met de verschillende analysemethoden (kleurtesten, ED-XRF, labotesten) zullen de mogelijkheden en beperkingen van deze technieken verder aflijnen wat betreft detectielimieten, juistheid van de analyse (vals positieve/vals negatieve resultaten), welke voorbehandeling is eventueel gewenst,...

Voor *ingangs- en procescontrole* is het gebruik van kleurtesten minder aangewezen omwille van het groot aantal controletesten die dienen uitgevoerd te worden waardoor de kostprijs van de analyse oploopt. De inzetbaarheid van XRF, voornamelijk bij de ingangscontrole, heeft wel potentieel en is momenteel reeds commercieel beschikbaar. De initiële kostprijs van het draagbare XRF toestel bedraagt 25.000-50.000 euro, maar de werkingskosten zijn beperkt. Voor on-line controles is in de literatuur voornamelijk het LIBS systeem beschreven, maar hiervoor is aanvullende ontwikkeling noodzakelijk.

Voor de organische parameters PCP en BaP zijn met uitzondering van thermische desorptie ion mobility spectroscopie geen specifieke screeningtesten voorhanden. Noch de kleurtesten (immuno-assay testen) noch de instrumentele bepalingen geven een exclusieve waarde voor de vermelde componenten. Er wordt wel een globale waarde voor PAK of fenolen verontreiniging bekomen, zodat men op basis hiervan toch een idee heeft van mogelijke contaminatie met PCP en BaP.

Met thermische desorptie ion mobility spectroscopie moet het echter mogelijk zijn om, met een beperkt aantal vals positieven, specifiek PCP te bepalen en misschien ook BaP. Best wordt de meettechniek echter verder in praktijk getoetst naar bruikbaarheid en praktische en economische haalbaarheid, vooraleer een definitieve conclusie te trekken m.b.t. de inzetbaarheid voor veldanalyse.

6 REFERENCES

- ¹ K. Tirez, G. Vanermen, Groep AN en OR, C. Vanhoof en S. Bleyen, *Prestatiekenmerken Vlarebo parameters*, Vito rapport 2004/MIM/R/71.
- ² H. Solo-Gabriele, V. Calitu, M. Kormienko, T. Townsend and B. Messick, *Disposal of CCA-treated Wood: An evaluation of existing and alternative mangement options*, Report #99-6, November 1999, http://www.ccaresearch.org/disposal_cca_wood_99-6.pdf.
- ³ M. Irle, K. Maher, C. Fru and G. Sawyer, *Development of methods and sampling protocols for measuring contaminants in recycled wood for use in the panelboard sector*, WRAP project W003-007, The Waste & Resources Action Programme, Oxon, UK, January 2004, ISBN 1-84405-118-8, <http://www.wrap.org.uk/reports.asp>.
- ⁴ I. Rochester, *Rapid identification and sorting of preservative treated wood*, WRAP project W007-001, The Waste & Resources Action Programme, Oxon, UK, June 2004, ISBN 1-84405-074-2, <http://www.wrap.org.uk/reports.asp>.
- ⁵ BS 5666: Part 2: 1980: *British Standard Methods of Analysis of Wood Preservatives and Treated Timber*, Part 2: Qualitative analysis.
- ⁶ H. Solo-Gabriele, M. Durbin, G. Jacobi, T. Townsend and B. Dubey, *Educational Outreach and Stain Distribution Project for Identifying Copper-treated Wood*, Draft Report, submitted June 2004, http://www.ccaresearch.org/final_stain_m4.pdf.
- ⁷ H.M. Solo-Gabriele, T.G. Townsend, D.W. Hahn, T.M. Moskal, N. Hosein, J. Jambeck and G. Jacobi, *Evaluation of XRF and LIBS technologies for on-sorting of CCA-treated wood waste*, Waste Management 24 (2004), 413-424.
- ⁸ A. Uhk, K. Loebe and L. Kreuchwig, *Fast analysis of wood preservers using laser induced breakdown spectroscopy*, Spectrochimica Acta Part B 56 (2001), 795-806.
- ⁹ C. Vanhoof, V. Corthouts and K. Tirez, *Energy-dispersive X-ray fluorescence systems as analytical tool for assessment of contaminated soils*, J. Environ. Monit., 2004, 6, 344-350.
- ¹⁰ V. Thomsen and D. Schatzlein, *Advances in Field-portable XRF*, Spectroscopy 17(7), 2002.
- ¹¹ D. Mercuro, D. Schatzlein and V. Thomsen, *Arsenic in soil and CCA treated wood by field-portable XRF*, Poster presented at the Conference on 'Cleaning Up Contaminated Properties for Reuse and REVitalization: Effective TECHnical Approaches and Tools (RevTech)', Pittsburgh PA, July 2003.
- ¹² H.A. Beck et al., Analytical Sciences 17, s567, 2001.

Bijlage 1:

CMA/6/A

MONSTERNEMING VAN HOUTAFVAL

1 INLEIDING

De CMA-methode CMA/6/A beschrijft een bemonsteringsprocedure, specifiek voor de matrix *hout*. Met de termen *hout* en *houtafval* wordt in hier zowel onbehandeld, niet-verontreinigd en verontreinigd behandeld houtafval (definities Vlarem) bedoeld. Dit houtafval kan voorkomen onder verschillende vormen, nl. houtstof, zaagsel, schaafsel, houtsnippers, en –spaanders, verhakseld hout, houtbrokken, stukhout, planken, platen, etc. Enkel het onbehandelde en niet-verontreinigd behandeld hout komt in aanmerking voor materiaalrecyclage.

Als uitgangspunt bij het opstellen van deze methode werd een representatieve bemonstering voor ogen gehouden, met als doel de gemiddelde waarde van een aantal verontreinigingsparameters in houtafval te bepalen, en de conformiteit ervan met de regelgeving te toetsen. De procedure is dan ook in eerste instantie gericht op het handhavingsbeleid in het kader van recyclage en verbranding van houtafval. De beschreven methoden zijn evenwel bruikbaar in het kader van zelfcontrole door de producent (interne controle).

CMA/6/A beschrijft procedures voor het bemonsteren van:

- Statistische voorraadhoppen
- Materiaalstromen: transportband
stortstroom (overstortpunt, houtbevoorradingssilo's)
- Containers, vrachtwagens, laadruimen, houtbevoorradingssilo's

In *Bijlage 1* wordt het beleidskader geschetst, en wordt de link gegeven tussen het beleidskader en de verschillende bemonsteringsprocedures en -situaties.

2 DEFINITIES

De volgende definities (ISO 11074-2) zijn van toepassing op deze procedure :

- *Greep*
Een hoeveelheid materiaal die bij de staalname in één handeling uit de partij is genomen, maar voor analyse met andere grepen wordt samengevoegd tot een mengmonster.
- *Monster*
Een portie materiaal dat geselecteerd werd uit een grotere hoeveelheid materiaal.
- *Mengmonster*
De hoeveelheid materiaal die ontstaat doordat meerdere grepen worden samengevoegd. De identiteit van de oorspronkelijke grepen gaat door deze menging verloren.
Opmerking: in deze compendiummethode is het 'monster' meestal equivalent met 'mengmonster'
- *Deelmonster*

Een monster bekomen door handelingen in dewelke de componenten van belang willekeurig zijn verdeeld in delen van gelijke of ongelijke grootte.

- *Laboratoriummonster*

Een monster bedoeld voor laboratorium inspectie of test

Opmerking 1: wanneer het laboratoriummonster verder wordt voorbereid door deelmonsternamen, mengen, malen of een combinatie van voorgaande handelingen, is het resultaat het testmonster. Wanneer geen voorbehandeling van het laboratoriummonster nodig is, is het laboratoriummonster het testmonster. Een testportie wordt genomen uit het testmonster voor het uitvoeren van de test of de analyse.

Opmerking 2: het laboratoriummonster is het finale monster vanuit het standpunt van de monsternamen maar is het initiële monster vanuit het standpunt van het laboratorium.

- *Monstervoorbehandeling*

Een gemeenschappelijke naam voor alle procedures en handelingen gebruikt om het in gewenste toestand brengen van een monster dat hierop volgend kan onderzocht, geanalyseerd of bewaard worden.

- *Mengen*

Het combineren van componenten, deeltjes of lagen in een meer homogene toestand.

- *Verkleinen*

Het verminderen van de grootte van het laboratoriummonster of individuele deeltjes, of beide.

Andere termen en definities:

- *Partij*: een afgebakende hoeveelheid materiaal die onder uniforme condities werd geproduceerd (IUPAC)

3 MONSTERNEMINGSTECHNIEKEN EN -APPARATUUR

In deze paragraaf worden een aantal hulpmiddelen besproken, die in specifieke omstandigheden bruikbaar zijn voor het bemonsteren van hout en houtafval. Deze toestellen worden hoofdzakelijk gebruikt in statische bemonsteringssituaties (voorraadhopen, verpakte materialen). Nadeel is dat dergelijke manuele monsternemingen meestal zeer arbeidsintensief zijn, vatbaar zijn voor menselijke fouten en afhankelijk zijn van de ervaring en kunde van de staalnemer. In Bijlage 2 worden figuren van diverse bemonsteringstoestellen gegeven.

In productieomgevingen zijn dikwijls mechanische monsternemingsapparaten geïnstalleerd. Met name voor productiecontrole, verdienen geautomatiseerde bemonsteringstechnieken steeds de voorkeur boven handmatige staalnames. Vooral processen met hoge capaciteit zijn, ondanks de hogere investeringskost, inzake nauwkeurigheid en veiligheid van de monsterneming, gebaat met de plaatsing van een mechanisch bemonsteringssysteem. Bovendien wordt het proces niet onderbroken tijdens de bemonstering. Geautomatiseerde bemonsteringsapparatuur is meestal zeer specifiek voor een productieproces. Voor meer informatie wordt doorverwezen naar de leveranciers van dergelijke apparatuur.

3.1 Schep

De schep (Figuur 1) is het meest eenvoudige en universele bemonsteringshulpmiddel. Verschillende uitvoeringen en volumes zijn mogelijk, al naargelang de aard en voorkomen van het te bemonsteren materiaal. Voor houtresten met organische

houtverduurzamingsmiddelen wordt de voorkeur gegeven aan een uitvoering in roestvast staal (inox). De schep heeft bij voorkeur rechtopstaande randen zodat het materiaal niet langs de zijkanen van de schep valt.

De schep kan gebruikt worden voor bemonstering van zowel houtstof, zaagsel, snippers, houtspaanders, als grotere houtbrokken, plaketten.

Nadeel van monsterneming met een schep is de beperkte bemonsteringsdiepte. Zeer bij weinig cohesieve granulaire materialen is de indringing beperkt tot het oppervlaktemateriaal. Vooral grote, brede scheppen hebben het nadeel dat de penetratie in de houtrestanten moeizaam is.

3.2 Gutsboor

Een gutsboor (Figuur 2) bestaat uit een in de lengterichting bijna gehalveerde (60/40) stalen cilindrische buis. De onderzijde is voorzien van een scherpe snijrand om de penetratie te vergemakkelijken. Al naargelang de aard en structuur van het materiaal (korrelgrootte) bestaan er uitvoeringen met diameter van 20 tot 60 mm en variabele lengte.

De gutsboor wordt voornamelijk gebruikt voor het nemen van (minimaal) geroerde stalen in matig cohesieve bodems en grond. Ook voor minder cohesieve materialen, zoals granulaire afvalstoffen en poeders (bijv. houtstof, -snippers), is de gutsboor een zeer bruikbaar bemonsteringstoestel. De guts wordt in dat geval niet verticaal gebruikt (zoals voor het nemen van boringen in bodems), maar horizontaal (cfr. het gebruik van een schep bij bemonstering van voorraadhoppen). De guts wordt loodrecht op het materiaaloppervlak van de voorraadhoop geplaatst. Door gelijktijdig duwen en draaien wordt de guts in het materiaal gedrukt. Eventueel wordt de guts éénmaal om zijn lengteas gedraaid om de materiaalkolom los te maken. De guts (met de opening aan de bovenkant!) vervolgens voorzichtig uit het materiaal trekken.

Door het monteren van verlengstukken kunnen met de gutsboor stapsgewijze boringen doorheen fijnkorrelig materiaal worden verricht tot 5 à 10 m diepte.

Grote voordeel van de gutsboor (net als steekboor/-lans) ten opzichte van de schep is de grotere indringdiepte.

De guts is in principe niet bruikbaar voor bemonstering van houtresten in containers, vrachtwagens (omdat deze dikwijls verticaal bemonsterd moeten worden).

Voor (kleinere) houtspaanders is een gutsboor minder geschikt vanwege de moeilijke penetratie en weerstand van de spaanders.

3.3 Steekboor, steeklans

Onder deze noemer vallen tal van bemonsteringstoestellen met als gemeenschappelijk kenmerk dat het werkgedeelte van de boor bestaat uit een holle cilindrische of concentrische buis met een aangescherpte opening vooraan om de penetratie te bevorderen. Achteraan kan dikwijls een monsterrecipiënt of –zak bevestigd worden.

Een steekboor (Figuur 3) is uitermate geschikt voor het bemonsteren van droge korrelvormige materialen en poeders. Dit type wordt vooral aangewend in de voedings- en

farmaceutische industrie voor bemonstering van materialen in zakken of big bags. Dergelijke steektoestellen zijn verkrijgbaar met verschillende diameter (10 tot 50 mm) en lengte (20 tot 120 cm), afhankelijk van het materiaal en de aard van het onderzoek. Men kan een steekboor/-lans op eenvoudige wijze “op maat” van het te bemonsteren materiaal maken met behulp van een schuin afgesneden plastic buis (bijv. rioolbuis). Vooral voor lichtere materialen in grotere korrelmaten (zoals houtspaanders) is dit een gemakkelijke en budgetvriendelijke oplossing.

Geschikt voor bemonsteren van voorraadhoppen met houtresten: zaagmeel, houtstof, houtsnippers. Verticale bemonsteringen (bijv. bemonsteren van vrachtwagens) behoren niet tot de mogelijkheden.

Voordeel van de steekboor/-lans in vergelijking met een schep is de grotere indringdiepte (idem gutsboor).

3.4 Bemonsteringsbeker / -kegel / -probe

De “bemonsteringsprobe” (Figuur 4) bestaat uit een (min of meer) kegelvormige of cilindrische beker (probe) met punt, waaraan bovenaan een metalen staaf bevestigd is. Via de metalen staaf kan de probe in het materiaal geduwd worden (of door een combinatie draaien/duwen). Het toestel is zeer geschikt voor verticale bemonsteringen van kleine granulaire en poeder- of stofvormige materialen, ook op grotere diepte (bijv. in vrachtwagens). In sommige uitvoeringen kan de kegel (of probe) afgesloten worden. Er zijn tevens varianten beschikbaar met verschillende bekerinhoud (5-250 ml).

3.5 Houtboor, -zaag

Een monster samenstellen met volledige materiaalonderdelen uit een partij met grote, massieve stukken hout, paletten, platen, balken, planken etc is quasi onmogelijk. Daarom kunnen er met behulp van een (hout)boor of -zaag ter plaatse één of meerdere deelmonsters genomen worden uit de houtbrokken. Dit deelmonster vertegenwoordigt de greep.

Met het oog op het bekomen van een representatief staal voor bepaling van een gemiddelde samenstelling van verontreinigingsstoffen, geldt bij gebruik van zowel houtzagen en –boren dat er bij voorkeur een volledige boring of doorsnede van het houtonderdeel genomen wordt. Indien dit niet mogelijk blijkt, wordt de boring of doorsnede tot op halve diepte genomen. Andere verhoudingen van boor/zaagdiepte t.ov. de totale diameter kunnen bij analyse leiden tot een over- of onderschatting van het gehalte verontreinigingen door bijv. verduurzamingsmiddelen t.o.v. de gehele partij hout.

Het meest voor de hand liggende werktuig is een houtzaag (manueel of automatisch). Hiermee kan een (hele of gedeeltelijke) dwarsdoorsnede van het houtonderdeel afgezonderd worden.

Een andere mogelijkheid is het gebruik van houtboren. De meest gebruikte zijn de Forstner-boor en de Mattson-boor.

Door de **Forstner-boor** (Figuur 5) krachtig in het hout te schroeven, worden houtkrullen uit het boorgat vrijgemaakt. De houtkrullen uit het boorgat worden opgevangen en verzameld. Bij bodembemonstering spreekt men van “geroerde” stalen.

Dit soort houtboor is verkrijgbaar in verschillende diameters.

De **Mattson boor** (Figuur 6; Engels: increment borer) werd ontwikkeld om ongeroerde boorgaten te maken in massief hout. Dit boortype wordt vooral gebruikt bij onderzoek van bomen.

De Mattson boor bestaat uit een handvat, de boor zelf, en een extractor. Het boorgedeelte bestaat uit een stalen buis met aan de onderkant een (min of meer conische) schroefdraad. De extractor is feite een (in de lengterichting) gehalveerd cilindrisch snijblad dat in de buis van het boorgedeelte past. Aan de bovenzijde van het boorgedeelte zit een vierkant koppelstuk waarmee de boor aan het handvat bevestigd wordt. De boor wordt loodrecht op het oppervlak geplaatst, en in het hout geschroefd tot op de gewenste diepte. Vervolgens wordt de extractor in de boor geschoven. Door de boor een kwart in tegenrichting te draaien, wordt de boorkern losgemaakt. De extractor mét boorkern kan dan voorzichtig uit de boor verwijderd worden. Als laatste stap wordt de boor uit het hout geschroefd.

4 RICHTLIJNEN BIJ DE BEMONSTERING VAN HOUTAFVAL

4.1 Partijafbakening

Het vaststellen en afbakenen van de te bemonsteren partij ligt aan de grondslag van de monsterneming. Om te beginnen wordt de bemonsteringsituatie en te bemonsteren partij éénduidig beschreven door oa. vaststelling van de grootte en de aard van het materiaal. De partij kan verder nog beschreven worden aan de hand van typische kenmerken, zoals korrel- of stukgrootte, aard hout, kleur,...

Het te bemonsteren materiaal (partij) kan op verschillende manieren beschreven worden:

- **als een statische partij (voorraadhoop, opslagbunker, silo, etc)**
Met een statische partij wordt een hoeveelheid materiaal bedoeld die op een bepaalde locatie aanwezig is, al dan niet in toepassing. De dimensies van statische partijen kunnen eenvoudig vastgelegd worden aan de hand van grondoppervlak, hoogte, etc. Als vuistregel geldt dat elke afgebakende partij afzonderlijk bemonsterd wordt. Rekening houdend met de praktische haalbaarheid van een manuele bemonstering, geldt voor de partijgrootte een *maximum van 1000 m³*. Partijen *groter dan 1000 m³* worden in *twee of meerdere (min of meer gelijke) deelpartijen* opgesplitst, en afzonderlijk bemonsterd. De monsternemer is vrij om partijen kleiner dan 1000 m³ op te splitsen.

Voor statische partijen geldt bovendien dat elke opslageenheid als een afzonderlijke partij beschouwd wordt. Dit wil zeggen dat elke container, vrachtwagen, silo, laadeenheid in principe afzonderlijk bemonsterd wordt, zelfs als deze een gelijkaardige lading bevatten. Meerdere afzonderlijke kleine partijen mogen voor de chemische karakterisering niet als één partij beschouwd worden. Dit om het fenomeen van ‘wegverdunnen’ van bepaalde eigenschappen van de afzonderlijke partijen te voorkomen.

Indien, op basis van herkomst en/of fysisch voorkomen, binnen dezelfde vracht meerdere afvalstromen kunnen worden onderscheiden, is er sprake van een gemengde partij bestaande uit meerdere partijen. Indien de verschillende partijen niet meer afzonderlijk te bemonsteren zijn, wordt de gemengde partij als één partij bemonsterd, mét als voorwaarde dat de afvalstromen voldoende gehomogeniseerd zijn.

Bij de bemonstering van statische partijen is het zeker zinvol om de partij en/of situatie fotografisch vast te leggen, eventueel met een herkenbaar voorwerp om de locatie en/of dimensies weer te geven

– **als een materiaalstroom**

In een (productie)proces, tijdens of bij verplaatsing via transportbanden kan het houtafval tevens beschreven worden als een continue of semi-continue materiaalstroom. De partijdefinitie wordt in dat geval afgestemd worden op het (productie)proces (bijv. a.d.h.v. bandbelading, stortsnelheid). De afbakening van de partij is meestal tijdsgebonden. D.w.z. dat de te bemonsteren materiaalstroom gedefinieerd door een aanvangs- en eindtijd vast te stellen waarbinnen de monsterneming moet plaatsvinden. De verschillende grepen die per monster genomen worden, worden dan systematisch gespreid in het gekozen tijdsinterval.

In het kader van (interne) productiecontroles wordt meestal gekozen bemonstering per dag, week, maand. Vaak worden dag-/weekmonsters verder samengevoegd tot week-/maandmonsters.

In het kader van handhaving is tijdsgebonden afbakening moeilijk wegens de beperkte aanwezigheid van de monsternemer. Het interval waarbinnen de bemonstering is meestal korter (bijv. 1 à 2 uren).

In §5 wordt de uitvoering van de monsterneming voor bovenstaande situaties uitvoerig besproken. In het kader van handhaving van de milieuhygiënewetgeving worden in Bijlage 1 richtlijnen gegeven onder welke omstandigheden de monsterneming door de toezichthoudende overheden kan uitgevoerd te worden. Voor zelfcontrole (interne productiecontrole) is de monsternemer uiteraard vrij in de keuze van de bemonsteringssituatie, -tijdstip(pen) en afbakening van de partij, weliswaar binnen het eventueel opgelegde wettelijke kader voor zelfcontrole.

4.2 Kwantitatieve bepalingen

4.2.1 Aantal monsters

Om tot een monster te komen met een gemiddelde samenstelling die representatief is voor een hele partij, is het noodzakelijk om te werken met mengmonsters, samengesteld uit verschillende grepen.

Mits uitvoering van een doorgedreven monsternemingsprocedure is één analyse op basis van een samengesteld monster voldoende om een goede schatting te maken over de gemiddelde samenstelling van de partij. Van elke bemonsterde partij wordt zodoende **één representatief mengmonster** genomen, **samengesteld uit voldoende grepen** zodat de gemiddelde samenstelling van de partij zo goed mogelijk benaderd wordt.

In het kader van handhaving worden de monsters meestal in twee- of drievoud bereid (voor analyse en contra-analyses). Het mengmonster wordt in dat geval ter plaatse, met behulp van een spleetverdeler of door kwarteren, verdeeld over het aantal te nemen monsters voor analyse en contra-analyse (zie ook §6).

Bij een ernstig vermoeden van een plaatselijke verontreiniging in een partij kan eventueel, naast het mengmonster, een puntbemonstering (spot sample) uitgevoerd worden van de verdachte plaats. Met een puntbemonstering wordt op *één bepaalde locatie in de partij* één of meerdere grepen (afhankelijk van de benodigde hoeveelheid monster) genomen. Via deze puntbemonstering kan een bepaalde verontreiniging op de bemonsterde plek vastgesteld worden, maar kan geen uitspraak gedaan worden over de gemiddelde kwaliteit van de partij.

4.2.2 Greepgrootte

4.2.2.1 Houtstof, -snippers, spaanders, etc.

De greepgrootte is afhankelijk van de stukgrootte (korrelgrootte) van het te bemonsteren materiaal. Het uitgangspunt is hier dat de greep groot genoeg moet zijn zodat elke partikel of korrel in de partij een gelijkwaardige kans heeft om tot de greep te behoren. Hoe groter de individuele korrel, des te groter de greep moet genomen worden.

Als richtlijn voor de bemonsteringshoeveelheden in functie van de korrelgrootte worden volgende hoeveelheden voorgesteld:

Tabel 1: minimale greepgrootte i.f.v. aard materiaal

Korrelgrootte (mm)	Aard	Minimale greepgrootte
0-10 mm	Zaagmeel, kleine houtsnippers, boorvijsel, houtstof	200 ml of 40 g
10-40 mm	Houtsnippers, -spaanders, dwarsdoorsnede	500 ml of 100 g
40-100 mm	Stukhout, plaketten	Één of meerdere onderdelen zodat greep ong. 1000 ml of 200 g bedraagt
> 100 mm	Planken, balken	1 onderdeel of doorsnede / boring

Opmerking: bovenstaande tabel geeft minimumhoeveelheden. De monsternemer is steeds vrij om grotere hoeveelheden te nemen.

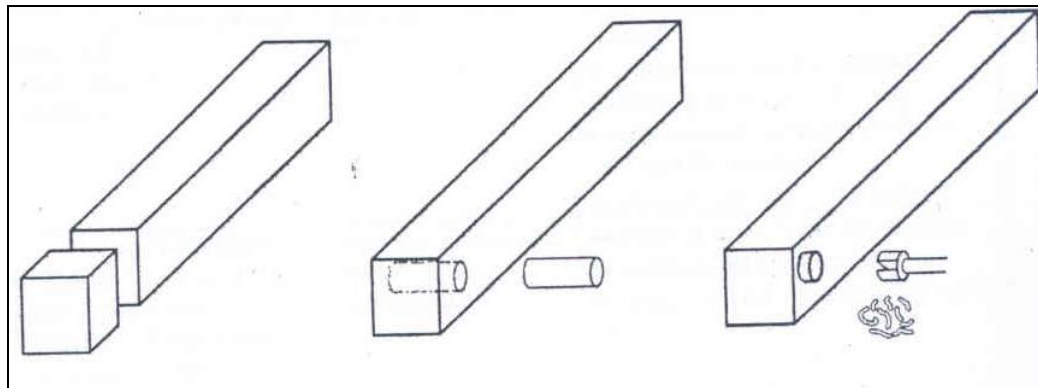
Bovenstaande richthoeveelheden hebben als gevolg dat de gebruikte bemonsteringsapparatuur (schep, e.d.) aangepast moet zijn aan de korrelgrootte van de partij (zaagmeel, houtsnippers, houtspaanders). Bij de keuze van het bemonsteringsmaterieel kunnen volgende richtlijnen in acht worden genomen:

- De opening van het bemonsteringsmaterieel wordt bij voorkeur driemaal groter genomen dan de grootste korrel van de te bemonsteren partij.
- De grepen worden allen (ongeveer) even groot genomen. Let erop dat de bemonsteringsapparatuur steeds volledig gevuld is. Eventueel randen afstrijken zodat het teveel aan materiaal op de schep verwijderd wordt. Overtollig materiaal bij één of meerdere grepen veroorzaakt een wanverhouding in het aandeel van de verschillende grepen.
- Grote materiaalonderdelen (stukhout tot 10 cm) worden zorgvuldig geselecteerd en handmatig uit de hoop genomen. Een greep bestaat in dit geval in principe uit één materiaalonderdeel.

4.2.2.2 Balken, platen, planken, etc.

Voor houtafval bestaande uit onderdelen groter dan 10 cm (balken, paletten, platen,...), is het meer zinvol om een dwarsdoorsnede of boring uit het geheel te nemen (met behulp van een boor of zaag). De dwarsdoorsnede heeft een grootte van ongeveer 500 ml (richtwaarde). Voor boringen (boorvijlsel) wordt een minimale grootte van 200 ml vooropgesteld. Volgende richtlijnen dienen in acht genomen te worden:

- Bij voorkeur wordt een **volledige boring of doorsnede** genomen, dwars doorheen het onderdeel en loodrecht op het oppervlak. Indien dit niet mogelijk blijkt, wordt de **boring of doorsnede tot op halve diepte** genomen.
Andere verhoudingen van boor/zaagdiepte t.o.v. de totale diameter kunnen bij analyse leiden tot een over- of onderschatting van het gehalte verontreinigingen door bijv. verduurzamingsmiddelen t.o.v. de gehele partij hout.
- In de lengterichting situeert de boring of dwarsdoorsnede zich op halve lengte, of op minimaal 30 cm van het uiteinde van het houtonderdeel. Hou ten opzichte van oneffenheden, knopen etc. voor de boring/doorsnede een afstand van 10 cm in acht.
- De minimale diameter van de boring bedraagt 5 mm. De minimale breedte van de dwarsdoorsnede bedraagt 50 mm.



Figuur: dwarsdoorsnede (1) en boring (2)(3) uit grote houtonderdelen

4.2.3 Aantal grepen

Standaard worden **minimaal 10 grepen** uit de partij genomen. Deze grepen worden samengesteld tot één mengmonster.

Grote statische partijen vereisen een grotere inspanning om tot een representatief monster te komen. Uit **statische partijen groter dan 150 m³ worden minimaal 20 grepen** genomen.

Deze aantallen gelden als minimumvoorwaarde. Op basis van een vermoeden van verhoogde heterogeniteit van de te bemonsteren partij, kan de monsternemer beslissen om meer dan het voorgeschreven aantal grepen te nemen.

4.2.4 Monstergrootte

De grootte van het mengmonster wordt bepaald door de grootte van de individueel genomen grepen. In praktijk betekent dit dat de monstergrootte gelijk gesteld wordt aan de hoeveelheid materiaal bekomen door samenstelling van het voorgeschreven aantal grepen.

Het (meng)monster zal dus groter zijn naargelang de stukgrootte (korrelgrootte) van het hout.

In ieder geval dient rekening gehouden te worden met de benodigde hoeveelheid voor uitvoering van de vooropgestelde analyses. Informeer hieromtrent vooraf bij het analyselaboratorium. Een monsterhoeveelheid van 1 liter of 200 g is meestal voldoende. Indien de monsterhoeveelheid minder is dan 1 liter, wordt het aantal grepen per monster verhoogd, zodat na samenstelling van de grepen een monster (of monsters, indien contrastalen bereid worden) bekomen worden van min. 1 liter. Houdt tevens rekening met eventuele contrastalen die moeten bereid worden, zodat elk staal en contrastaal voldoet aan de minimale monsterhoeveelheid

4.2.5 Overzicht kwantitatieve bepalingen monsterneming

partijgrootte	max. 1000 m ³ partijen > 1000 m ³ : opsplitsen in 2 of meerdere deelpartijen
aantal (meng)monsters per (deel)partij	1
aantal grepen per (meng)monster	– (min.) 10 grepen – statische partijen > 150 m ³ : (min.) 20 grepen
greepgrootte	afhankelijk stuk- of korrelgrootte materiaal
monstergrootte	afhankelijk stuk- of korrelgrootte materiaal, min. 1 liter of 200g

5 MONSTERNEMING

In deze paragraaf worden een aantal veel voorkomende monsternemingsscenario's beschreven. Afhankelijk van het doel van de bemonstering (bijv. controle in het kader van handhaving, productiecontrole, vaststellen van een plaatselijke verontreiniging, ...) en de beschikbare middelen, toegankelijkheid, veiligheidsvoorschriften zal de monsternemer moeten beslissen welk scenario het meest geschikt is. Bij voorkeur worden de omstandigheden, mogelijkheden en/of beperkingen van de monsterneming uitvoerig beschreven in het monsternemingsverslag.

Opmerking: Houdt steeds rekening met mogelijke invloeden van het productieproces op de monsternaming. Zo kan de inhoud van een silo met houtstof bij een zagerij afhankelijk zijn van het soort en de behandeling van het hout dat verwerkt wordt.

5.1 Monsterneming van de materiaalstroom

Bewegende materiaalstromen tijdens een productie- of opwerkingsproces, of bij transport (bijv. verplaatsing voor, tijdens of na productie/opwerking) kunnen oa. voorkomen als:

- materiaalstromen op een transportband
- stortstroom

Materiaalstromen worden bij voorkeur bemonsterd via geautomatiseerde on-line bemonsteringsapparatuur, maar kan ook handmatig gebeuren indien geen on-line bemonsteringsapparatuur geïnstalleerd is. Met name bij handmatige bemonstering van materiaalstromen, geniet de bemonstering van een transportband de voorkeur boven

bemonstering van een stortstroom/overstortpunt (omwille van veiligheidsredenen). Zorg ervoor dat de bemonsteringsapparatuur gekalibreerd is, zodanig dat alle grepen op dezelfde wijze en hoeveelheden worden genomen.

In het kader van houtrecyclage en -verbranding zijn monsterneming van de stortstroom uit houtbevoorradingsilo's, en monsterneming van transportbanden en overstortpunten tijdens het opwerkingsproces enkele van de mogelijke monsternemingsscenario's (zie Bijlage 1).

Werkwijze algemeen:

- De monsterneming wordt uitgevoerd als het materiaal in beweging (dus tijdens het transport, tijdens de productie). Per monster worden **10 grepen** genomen.
 - In het kader van handhaving (inspectie) worden de grepen genomen met telkens **10 min tussenperiode**.
 - Voor productiecontrole (interne controle) worden de tijdsintervallen best groter genomen (bijv. 10 grepen binnen een tijdspanne van één dag, om x aantal ton geproduceerd materiaal)
- De 10 grepen worden samengevoegd tot één mengmonster.

5.1.1 Transportband

Werkwijze geautomatiseerde bemonstering:

Op vooraf ingestelde tijdstippen wordt automatisch een greep genomen. De grepen worden in een materiaalopvang verzameld en nadien samengesteld tot een mengmonster. De bemonsteringsapparatuur bestaat uit een geautomatiseerde (bijv. magneetgestuurde) opvangbak, schep of materiaalafwerp, welke met een loodrechte afsnede ten opzichte van de transportband, materiaal van de bewegende band schept (=greep). De snelheid, waarmee de materiaalopvang zich over de transportband beweegt, is constant. Zorg ervoor dat de volledige breedte van de transportband bemonsterd wordt. De capaciteit van de bemonsteringsapparatuur dient aangepast te worden aan de korrelgrootte van het materiaal (opening schep), en aan de maximale belading van de band (hoogte rand).

De bemonstering van een transportband kan ook manueel uitgevoerd worden. De transportband wordt in dit geval eerst stopgezet. Geautomatiseerde bemonsteringstechnieken verdienen evenwel steeds de voorkeur boven handmatige staalnames.

Werkwijze manuele bemonstering van een transportband

- Zet de transportband stil!
- Neem op een uitgekozen (vast) bemonsteringspunt een hoeveelheid materiaal tussen twee evenwijdige sneden weg, en dit over gans de breedte van de transportband weggenomen.

Als hulpmiddel kan men een zogenaamd “monsternemingsraam” (Figuur 7) over de breedte van de band gelegd. Door het monsternemingsraam enkele keren heen en weer te bewegen (enkele cm's) over de band, wordt een zichtbare afscheiding van het te bemonsteren materiaal gemaakt. Let hierbij op dat er geen materiaal van de band valt. Verwijder vervolgens al het materiaal dat zich in het raam bevindt. Na de monsterneming wordt het raam verwijderd.

Grote stukken hout en/of platen worden, na stopzetten van de transportband, geselecteerd. Elke greep bestaat in dit geval principe uit één materiaalonderdeel. In een aantal gevallen (balken, paletten, platen) is het meer zinvol om een dwarsdoorsnede uit het materiaalonderdeel te nemen (met behulp van een boor of zaag).

- Zet de transportband weer in werking.
- Herhaal de werkwijze voor de volgende grepen

5.1.2 Stortstroom

Met een stortstroom wordt bijv. een materiaalstroom bedoeld aan een overstortpunt (bijv. aan einde van een transportband), of een verticale materiaalstroom uit een opslageenheid (uitstroom onderaan voorraadsilo, bunker).

Opmerking: Door het discontinu opvullen van houtbevoorradingssilo's kan de inhoud vaak niet als homogeen beschouwd worden. Bij bemonstering van de uitstroom onderaan is het monster slechts representatief voor het onderste gedeelte van de voorraad. Beschrijf in het monsternemingsverslag de mogelijkheden en beperkingen van de monsterneming, zodat achteraf duidelijk is welk deel van de partij bemonsterd werd.

Werkwijze geautomatiseerde bemonstering:

De bemonstering van stortstromen gebeurt meestal via kleppen of via een automatische materiaalopvang. Op vooraf ingestelde tijdstippen wordt automatisch een greep genomen. Een ingesteld aantal grepen wordt verzameld en nadien samengesteld tot een mengmonster. De materiaalopvang, type opvangbak, wordt met een constante snelheid heen én terug door de materiaalstroom gestuurd. De baan die de opvangbak aflegt, staat loodrecht op deze van de materiaalstroom. Belangrijk is dat de volledige breedte van de materiaalstroom moet worden bemonsterd (dus niet enkel langs de rand van de materiaalstroom). De afmetingen van de opvangbak moeten eveneens aangepast zijn het gestorte materiaal (opening moet minstens 3 keer groter zijn de stukgrootte). Let erop dat de opvangbak in dezelfde richting verwijderd wordt als bij het inkomen van de stroom.

De opvangbak kan ook handmatig met een constante snelheid in een baan dwars op de valrichting van het materiaal bewogen worden (gebruik hiervoor bijv. een emmer met aangepaste dimensies).

Werkwijze handmatige bemonstering stortstroom

- Beweeg de opvangbak, wordt met een constante snelheid heen én terug door de materiaalstroom. De baan die de opvangbak aflegt moet loodrecht staan op deze van de stortstroom. Zorg ervoor dat de volledige breedte van de stortstroom bemonsterd wordt.
- de opvangbak wordt in dezelfde richting uit de stroom verwijderd als bij het inkomen.
- Herhaal de werkwijze voor de volgende grepen

Het bemonsteren van stortstromen is minder aangewezen bij grotere stukgrootten. Om veiligheidsredenen wordt dit bij voorkeur niet uitgevoerd bij materiaalstromen groter dan 10 ton/h, of bij een korrelgrootte van het materiaal groter dan (40mm).

5.2 Monsterneming van de voorraadhoop ('horizontale' monsterneming)

Met een statische partij of (voorraad)hoop wordt een hoeveelheid materiaal bedoeld die op een bepaalde locatie aanwezig is, al dan niet in toepassing. De dimensies van statische partijen kunnen eenvoudig vastgelegd worden aan de hand van grondoppervlak, hoogte, etc.

Werkwijze:

- Maak een inschatting van het volume van de te bemonsteren partij (grondoppervlak x hoogte, hou rekening met piramide- of kegelvormige hopen), of baken het te bemonsteren gedeelte van de partij denkbeeldig af. Beschrijf of schets vervolgens de bemonsterde (deel)partij zorgvuldig in het monsternemingsverslag.
- Afhankelijk van de grootte van de bemonsteren (deel)partij worden respectievelijk 10 (partij < 150 m³) of 20 grepen (partij > 150 m³) genomen.
- Het aantal te nemen grepen wordt **gelijkmatig ruimtelijk verspreid** over **de omtrek van de partij**, en dit op **menshoogte (tussen 0 en 150 cm)**. De ruimtelijke spreiding van de grepen moet zowel in horizontale, als in verticale zin, homogeen zijn. Bovendien wordt **de helft van de grepen aan het oppervlak genomen** (bijv. oneven aantal), **de andere helft** (bijv. even aantal) **wordt op minimaal 30 cm diepte** genomen. Schep voor deze laatste eerst de oppervlaktelaag (ong. 30 cm) weg zodat het dieper gelegen materiaal bereikbaar is.
- Neem de grepen met behulp van het geschikte bemonsteringsmaterieel. De grootte van de grepen is afhankelijk van de aard van het te bemonsteren houtafval (zie Tabel 1) en het gebruikte bemonsteringsmaterieel.
 - Houtstof, zaagmeel, houtsnippers, en (kleine) houtspaanders (<20mm) kunnen gemakkelijk m.b.v. een gutsboor, schepje, steekboor/-lans bemonsterd worden.
 - Voor houtspaanders en voorgebroken stukhout is een grote bemonsteringsschep met rechtopstaande rand het meest aangewezen hulpmiddel.
 - Stukhout, plaketten wordt bij voorkeur handmatig uit de partij genomen (zorg voor voldoende handbescherming!).
 - Planken, platen, balken, etc: per greep wordt zorgvuldig een materiaalonderdeel geselecteerd, waaruit vervolgens een dwarsdoorsnede (met houtzaag), of een boring (m.b.v. een houtboor) wordt genomen.

Indien op het terrein een laadschop of wiellader aanwezig (en ter beschikking) is, kan deze een dankbaar hulpmiddel zijn bij de monsterneming van voorraadhoppenⁱ. Een wiellader maakt het mogelijk een kleinere subpartij (max. 150 m³) af te scheiden, welke vervolgens als statische partij bemonsterd wordt. Zo'n subpartij is, zeker met manuele bemonsteringstechnieken, veel gemakkelijker te bemonsteren. Als voorwaarde wordt gesteld, dat zowel materiaal aan het oppervlak als van de bulk wordt genomen.

Werkwijze m.b.v. wiellader/laadschop:

- Neem met de wiellader op minimum 4 (of een even aantal groter dan 4) verschillende plaatsen laadschoppen uit de afgebakende partij. Zorg ervoor dat evenveel materiaal uit het midden, als van het oppervlak van de hoop ontnomen wordt. Het materiaal in de laadschoppen wordt op een hoop gestort, en vormt zo een deelpartij.

ⁱ Deze werkwijze is gebaseerd op de bemonsteringsprocedure voor granulaten van bouw- en sloopafval (cfr. COPRO-bemonsteringsprocedure).

- De subpartij wordt omgeschept en gehomogeniseerd met behulp van de wiellader.
- De gehomogeniseerde subpartij wordt uitgespreid in een laag van ong. 40 cm.
- Schat het volume van de subpartij (grondoppervlak x hoogte).
- Neem volgens bovenstaande werkwijze 10 grepen uit de subpartij.

De werkwijze met wiellader biedt een hogere mate van representativiteit van het monster, en verdient bij gevolg steeds de voorkeur boven de ‘manuele’ bemonsteringsmethode van de voorraadhoop (op voorwaarden dat dergelijk transportmiddel beschikbaar is).

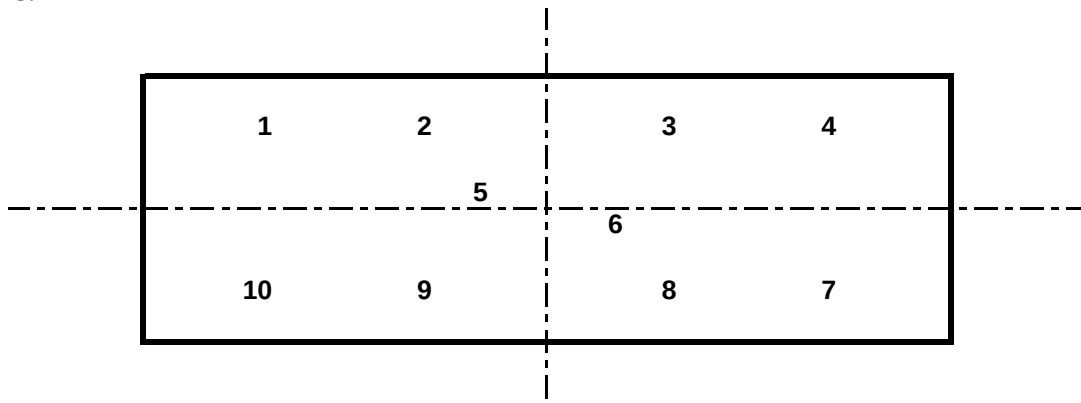
5.3 Monsterneming uit container, vrachtwagen (‘verticale’ monsterneming)

Het verschil van een bemonstering van een vrachtwagen, container, laadruimen van schepen etc. met monsterneming van een voorraadhoop is vooral de toegankelijkheid en bereikbaarheid van het te bemonsteren materiaal. Voorraadhoppen zijn (meestal) toegankelijk langs de volledige omtrek; vrachtwagens, containers zijn slechts van bovenuit te bemonsteren. Waar de voorraadhoop horizontaal bemonsterd wordt, zal een container of vrachtwagen verticaal bemonsterd moeten worden. De moeilijkheidsgraad van dergelijke verticale bemonstering van houtafval is vrij hoog.

Opmerking: Door het discontinu opvullen van houtbevoorradingssilo's kan de inhoud vaak niet als homogeen beschouwd worden. Indien de grepen (of een aantal ervan) diep genoeg genomen worden, is de bemonstering volgens bovenstaande richtlijnen representatief voor de opgeslagen voorraad. Dikwijls zal echter geopteerd moeten worden voor het bemonsteren van de uitstroom van de bevoorradingssilo's (§5.1.2), waarbij het monster in veel gevallen slechts representatief is voor het onderste gedeelte van de voorraad.

Werkwijze:

- Volgens onderstaand patroon worden 10 grepen (boringen) genomen. De helft van de grepen (even aantal) wordt aan het oppervlak genomen, de andere helft (oneven aantal) wordt genomen op minimaal 30 cm diepte. Verwijder hiervoor eerst het oppervlakkige materiaal (bovenste 30 cm), zodat het onderliggende materiaal bereikbaar is.



- Voor bemonstering van houtstof, zaagmeel en kleine houtspaanders kan gebruik gemaakt worden van een bemonsteringsbeker (of -kegel), evt. met verlengstuk voor dieper gelegen materialen.

Stukhout wordt bij voorkeur handmatig uit de partij genomen (zorg voor voldoende handbescherming!).

Bij voorkeur, en indien mogelijk, worden *vrachtwagens, containers ed., bemonsterd na het lossen*, zodat de *vracht uitgespreid* is (op een inerte ondergrond) en toegankelijk is. Vooral bij twijfel over de homogeniteit van de laadeenheid (container, vrachtwagen, ed.) is dit een aan te raden piste. Na het lossen wordt de inhoud uitgespreid en gehomogeniseerd met behulp van een wiellader of laadschop. De uitgespreide en gehomogeniseerde vracht wordt verder bemonsterd als voorraadhoop (zie §5.2).

6 MONSTERBEHANDELING EN -VOORBEHANDELING TER PLAATSE

De monstervoorbehandeling van hout(afval)monsters voor analysedoeleinden wordt zoveel mogelijk door het analyselaboratorium uitgevoerd. Deze monstervoorbehandeling wordt uitvoerig besproken in CMA/6/B. Een algemene procedure voor monstervoorbehandeling van bodems, grondwater en afvalstoffen is beschreven in CMA/5/A. Echter, om tot een representatief laboratoriummonster te komen, dienen enkele monstervoorbehandelingsstappen door de monsternemer ter plaatse op het terrein uitgevoerd te worden.

6.1 Homogeniseren

De grepen worden verzameld en ter plaatse zorgvuldig gehomogeniseerd tot een representatief mengmonster wordt bekomen.

Werkwijze:

- De grepen worden uitgespreid op een inerte ondergrond (bij voorkeur op een zeil of platte schaal). Let erop dat steeds de volledige grepen worden samengevoegd.
- Het materiaal wordt gemengd door de buitenzijden van het materiaal m.b.v. een (hand)schep naar het midden toe te scheppen. De gevormde hoop wordt afgeplat en daarna terug uitgespreid. Deze werkwijze wordt enkele malen herhaald.
- Een andere werkwijze bestaat erin het materiaal enkele keren van één hoop naar een andere hoop te scheppen.
- Het gehomogeniseerde mengmonster wordt overgebracht in een geschikte monsterrecipiënt.

Indien echter de monsterhoeveelheid van het mengmonster te groot is, of indien contrastalen voorzien worden (zoals in het kader van handhaving dikwijls het geval is), zijn één of meerdere reductie- of verdeelstappen van de monsterhoeveelheid aangewezen.

6.2 Verkleinen van de monstergrootte

Courante reduceertechnieken op het terrein zijn (statisch) spleetverdelen (Figuur 8) en kwarteren. Via deze technieken wordt de monsterhoeveelheid telkens gehalveerd.

– Spleetverdeler:

Het materiaal wordt over een statische spleetverdeler met voldoende spleten (min. 6)

gespreid. De spleten hebben een vooraf ingestelde spleetbreedte (minimum 3 keer de maximale korrelgrootte). Resultaat van deze handeling zijn twee deelmonsters van gelijke grootte. Eén deel wordt afzijdig gehouden, terwijl het andere deel weerom de spleetverdeler passeert. Deze handeling wordt telkens herhaald tot een deelmonster van de juiste grootte wordt bekomen.

– **Kwarteren:**

Kwarteren is een handmatige techniek van verdelen, waarbij het materiaal op een vlakke, inerte ondergrond wordt gehomogeniseerd, en cirkelvormig in beperkte laagdikte wordt uitgespreid. Het materiaal wordt vervolgens in 4 gelijke kwarten verdeeld. Twee tegenoverliggende kwarten worden verwijderd, waarna de overblijvende twee kwarten worden samengevoegd en gehomogeniseerd. Deze handeling wordt zonodig herhaald tot een deelmonster van de juiste grootte wordt verkregen.

6.3 Verdelen

De spleetverdeler en de kwarteermethode kunnen tevens aangewend worden als verdeeltechniek, indien meerdere deelmonsters monster moeten bereid worden voor eventuele contra-analyse(s). Met beide technieken worden twee deelmonsters van gelijke grootte bekomen.

Opmerking: indien een oneven aantal deelmonsters moet bereid worden, maakt men gebruik van een variante van de kwarteermethode. In plaats van de cirkel in 4, wordt deze in meerdere gelijke parten verdeeld, waarbij telkens 2 tegenoverliggende parten per deelmonster samengenomen worden.

Massieve stukken hout (van dwarsdoorsnede ed.) zijn ter plaatse moeilijk te homogeniseren. De grepen worden zo homogeen mogelijk verdeeld over staal en contrastalen (indien van toepassing). In het laboratorium worden de stukken geshredderd en vermalen en alzo gehomogeniseerd (zie CMA/6/B).

Indien de omstandigheden en/of voorzieningen niet toelaten het samenstellen en homogeniseren op een verantwoorde wijze uit te voeren, worden de grepen afzonderlijk verpakt en met de nodige richtlijnen aan het laboratorium bezorgd.

6.4 Verpakking – transport

Het monster wordt verpakt in zuivere, goed afsluitbare plastic of glazen containers of plastic zakken. Standaard worden (bruine) glazen bokalen met deksel gebruikt. Voor grotere houtspaanders (>10mm) zijn grotere goed afsluitbare PE/PP recipiënten (emmers met deksel) meer geschikt. Indien organische componenten bepaald dienen te worden, is het gebruik van bruine glazen flessen noodzakelijk. De inhoud van de monsters bedoeld voor analyse dient minstens 1 liter te bedragen, maar is tevens afhankelijk van de aard en het aantal van de uit te voeren analyses.

Voor controle van de samenstellingsvoorwaarden (arseen, koper, lood, chroom, fluor, chloor, pentachloorfenol en benzo(a)pyreen is een **minimale monsterhoeveelheid van 1 l of 200 g vereist**. Om de representativiteit te garanderen van houtmonsters bestaande uit grotere spaanders, wordt volgende richtlijn gegeven voor de hoeveelheid van het laboratoriummonsters resp. minimaal 3 l of 600 g voor houtresten 10-40 mm, 5 l of 1000 g voor houtresten > 40mm, of ong. 10 l (voor houtresten > 100mm).

Het monster wordt voorzien van een etiket met specifieke identificatiegegevens:

- Aard van de genomen afvalstof
- Datum en uur van monsternamen
- Naam monsternemer
- Monsternummer (volgnummer)

De monsters worden in optimale omstandigheden (d.i. donker en gekoeld) getransporteerd, en bij voorkeur gekoeld (4°C) bewaard. Vermijd in elk geval blootstelling aan grote hitte en licht.

7 BIJLAGEN

Bijlage 1: Beleidskader bemonstering en analyse van houtafval (informatief)

Bijlage 2: Figuren bemonsteringsapparatuur

BIJLAGE 1: BELEIDSKADER BEMONSTERING EN ANALYSE VAN HOUTAFVAL

De bemonstering en de analyse- en detectiemethoden voor houtafval moeten worden benaderd vanuit twee belangrijke invalshoeken, namelijk recyclage en verbranding van houtafval

1. Recyclage van houtafval

In Vlaanderen wordt ca. 600.000 ton post-consumerhoutafval geproduceerd. Het grootste deel daarvan is op één of andere wijze behandeld.

Het beleid rond houtafval is gebaseerd op de volgende principes:

- Scheiding aan de bron: indien mogelijk moet verontreinigd houtafval bij de inzameling al apart worden gehouden, of door de ophaler worden uitgesorteerd. Verontreinigingen kunnen hier eventueel al opgespoord worden via snelle detectiemethoden.
- Niet verontreinigd houtafval maximaal inzetten in materiaalrecyclage, mits de nodige garanties qua samenstelling kunnen worden gegeven.
- Verdunning van afvalstoffen om aan de samenstellingseisen te kunnen voldoen is verboden.
- De samenstellingseisen gelden na de laatste opschoningsstap en vóór vermenging van het opgeschoonde houtafval met andere grondstoffen.

Houtafval kan en mag enkel worden gerecycleerd indien het voldoende ontdaan is van vervuilingen (verf, kunststoffen, metaal, inertien, ...). Verontreinigd houtafval mag niet worden aangewend voor materiaalrecyclage. Dit is voornamelijk verduurzaamd houtafval.

Vlaanderen beschikt over een belangrijke recyclagecapaciteit voor houtafval bij de spaanderplatenindustrie. Deze gebruikt in toenemende mate recyclagehout voor de spaanplaatproductie, zodat momenteel ca. 50 – 60 % van de input bestaat uit houtafval. De spaanplaatproducenten op zich beschikken over 520.000 ton opwerkingscapaciteit voor recyclagehout. Tevens zijn er nog enkele externe opwerkingscapaciteiten voor houtafval bij afvalverwerkers. Deze opwerking is erop gericht om bepaalde verontreinigingen van het houtafval af te scheiden.

In onderstaande tabel worden de verschillende stappen in de inzameling en verwerking van houtafval opgesomd, waarbij telkens wordt aangegeven wat de noden zijn van de toezichthoudende overheden.

Inzameling / verwerking houtafval	Aard houtafval	Bemonsterings- / snelle detectiemethoden handhavingsbeleid
Sortering bij afvalverwerkers	(Verhakseld) houtafval (max.10 cm)	CMA/5/A §5.2 (evt. §5.3) Snelle detectiemethoden
Spaanderplatenfabriek – aanlevering (vrachtwagens, -schepen) – opslag in silo's		Snelle detectiemethoden – CMA/5/A §5.3 – CMA/5/A §5.1.2
Outputstromen opwerking van houtafval ⁽¹⁾	– houtspaanders (0-6 mm) – houtstof (vervuild met zware metalen, enz.) – Ferro – Non-ferro – Inerten (glas, stenen, zand) – overige restafvalstoffen	– CMA/5/A §5.1 – CMA/5/A §5.1 – nvt – nvt – nvt – nvt

- (1) De opwerking van houtafval kenmerkt zich door een grote doorzet van houtafval en een sterke automatisatie van de processen. Door de grote capaciteiten en de bewerkingsprocessen (breken, vermalen, afzeven, windshifting, flotatie) gebeurt er een sterke homogenisatie van het houtafval. De toezichhoudende overheid moet in deze fase vooral inzicht kunnen krijgen in de samenstelling van het eindproduct van de opwerking (houtspaanders) en de reststroom houtstof die verontreinigd is met zware metalen en andere verontreinigingen.

2. Verbranding van houtafval

Hier dient allereerst een onderscheid te worden gemaakt tussen de verschillende categorieën houtafval. (definities uit Vlarem II)

- **onbehandeld houtafval** : natuurlijk hout, schors inbegrepen, dat alleen een mechanische behandeling heeft ondergaan;
- **niet verontreinigd behandeld houtafval** : behandeld houtafval, met uitzondering van hout dat als gevolg van een behandeling met houtbeschermingsmiddelen of van het aanbrengen van een bedekkingslaag gehalogeneerde organische verbindingen, PAK's, dan wel zware metalen kan bevatten, met inbegrip van met name dergelijk houtafval dat afkomstig is van bouw- en sloopafval. Voor dit houtafval gelden de samenstellingseisen vermeld in artikel 5.2.3bis.4.14 als richtwaarden;
- **verontreinigd behandeld houtafval**: hout dat als gevolg van een behandeling met houtbeschermingsmiddelen of van het aanbrengen van een bedekkingslaag gehalogeneerde organische verbindingen, PAK's, dan wel zware metalen kan bevatten, met inbegrip van met name dergelijk houtafval dat afkomstig is van bouw- en sloopafval, waarbij een of meer samenstellingseisen zoals vermeld in artikel 5.2.3bis.4.14 overschreden worden.

Informatief worden in onderstaande tabel worden de samenstellingsvoorwaarden gegeven. De samenstellingsvoorwaarden gelden als richtwaarden.

Verontreinigende stof	A (in mg/kg DS)	B (in mg/kg DS)
Arseen en arseenverbindingen, uitgedrukt als arseen (As)	2	4
Koper en koperverbindingen, uitgedrukt als koper (Cu)	20	40
Lood en loodverbindingen, uitgedrukt als lood (Pb)	90	180
Chroom en chroomverbindingen, uitgedrukt als chroom (Cr)	30	60
Fluor en fluorverbindingen, uitgedrukt als F	30	60
Chloor en chloorverbindingen, uitgedrukt als Cl	600	1200
Pentachloorfenol	3	6
Benzo-a-pyreen	0,5	1

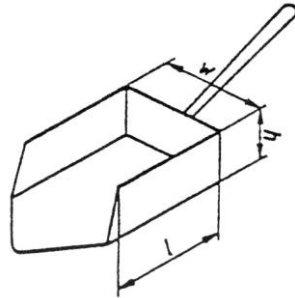
In de praktijk zullen deze samenstellingsvoorwaarden door de toezichthoudende overheid in de volgende situaties gecontroleerd worden:

Verbranding houtafval	Aard houtafval	Bemonsterings- / snelle detectiemethoden handhavingsbeleid
Houtverwerkende industrie: verbranding zelf geproduceerd houtafval voor energieopwekking – Afzonderlijke houtafvalstromen ⁽¹⁾ – Opslag in silo's ⁽²⁾	– Divers: schaafsel, zaagsel, houtstof, -spaanders, -brokken – Mix van schaafsel, zaagsel, houtstof, -spaanders, -brokken	CMA/5/A §5.2 CMA/5/A §5.1.2
Verbranding extern aangevoerd houtafval ⁽³⁾ – Afzonderlijke houtafvalstromen – Opslag in silo's	Divers: schaafsel, zaagsel, houtstof, -spaanders, -brokken	Afhankelijk van de situatie: CMA/5/A §5.1.2 CMA/5/A §5.2 CMA/5/A §5.3

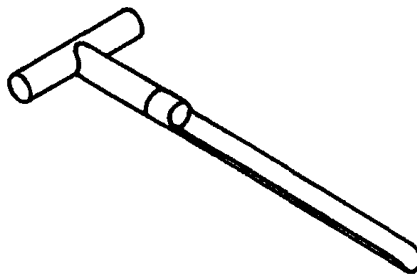
- (1) Om het verontreinigd houtafval te ontdekken moet men zo vroeg mogelijk in het proces de herkenning uitvoeren. Dit kan op basis van datasheets van de gebruikte producten en materialen, maar ook via gerichte staalname op een afvalstroom, vóór vermenging met andere afvalstromen. Het probleem bestaat er hier in dat deze afvalstromen (stof, zaagsel) vaak direct via de afzuiging vermengd worden met andere stromen, zodat een staalname hier moeilijk realiseerbaar is.
- (2) Deze afvalstoffen worden meestal via een buizensysteem naar een opslagsilo afgevoerd, van waaruit men via een doseerbunker de verbrandingsinstallatie voedt.
- (3) Het komt voor dat post-consumerhoutafval na een rudimentaire opwerking wordt aangeboden voor energieopwekking. Naast een doorlichting van de leverancier, wordt tevens een analyse van het aangevoerde houtafval uitgevoerd.

BIJLAGE 2: FIGUREN BEMONSTERINGSAPPARATUUR

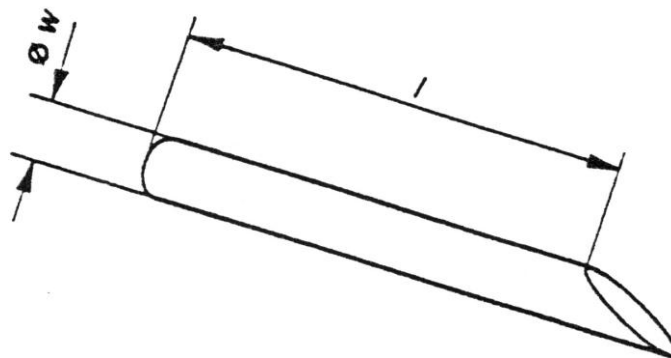
Figuur 1: (hand)schep



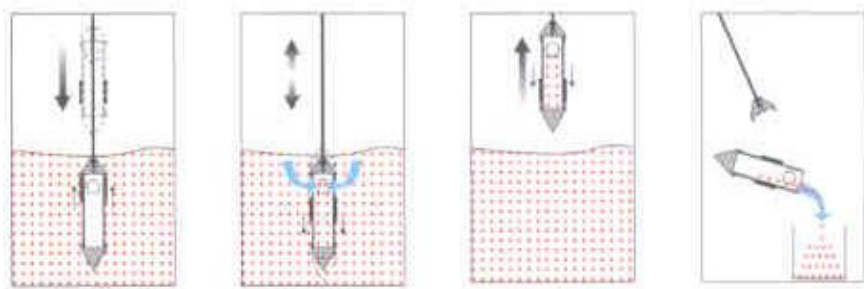
Figuur 2: gutsboor



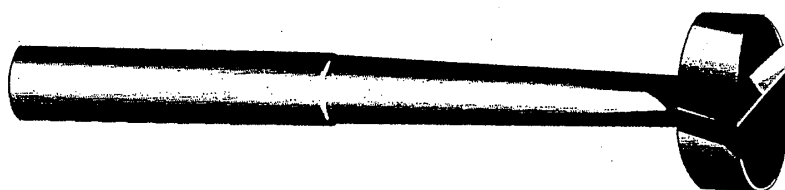
Figuur 3: steeklans



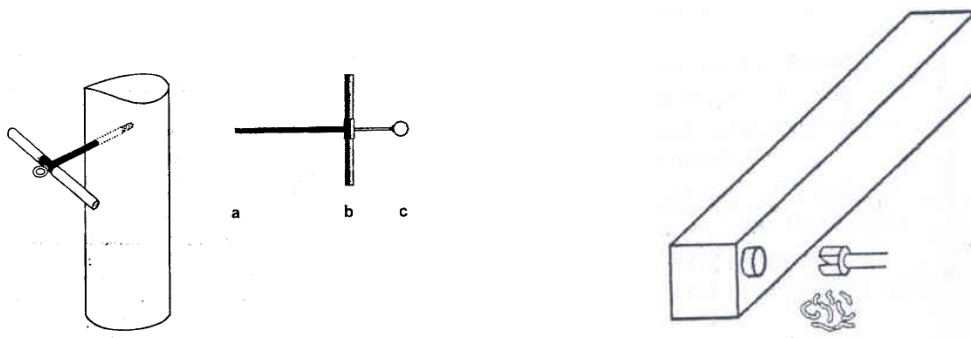
Figuur 4: silopicker



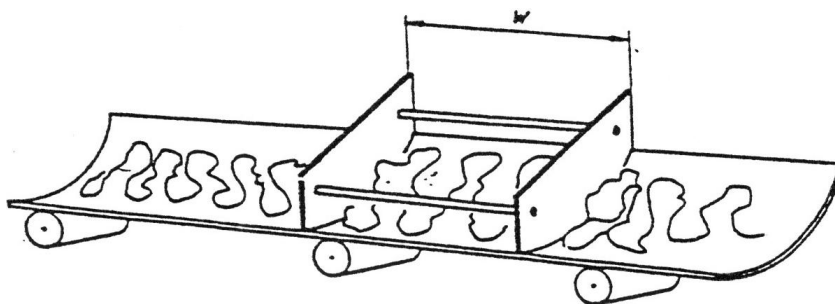
Figuur 5: Forstner boor



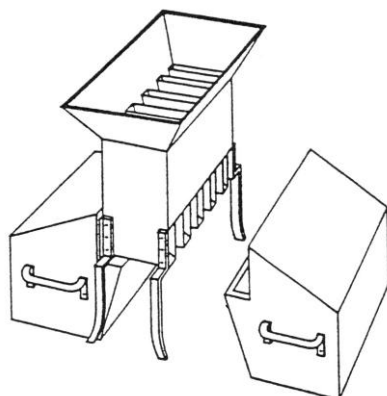
Figuur 6: Mattson boor



Figuur 7: gebruik van een monsternemingsraam op een transportband



Figuur 8: spleetverdeler



Bijlage 2:

CMA/6/B

MONSTERVOORBEHANDELING VAN HOUTAFVAL

8 INLEIDING

Een algemene procedure voor monstervoorbehandeling van bodems, grondwater en afvalstoffen is beschreven in CMA/5/A. In CMA methode CMA/6/B zal specifiek voor de matrix *hout* een monstervoorbehandelingsprocedure worden uitgewerkt waarbij relevante informatie beschreven in CMA/5/A zal worden overgenomen en verder worden aangevuld.

In het laboratorium dienen verschillende analytische procedures en methoden te worden toegepast op éénzelfde laboratoriummonster. Om deze reden moet deelmonsternamen worden uitgevoerd op dusdanige wijze dat de bekomen testporties representatief zijn voor het oorspronkelijke laboratoriummonster met betrekking tot de gevraagde componenten.

De representativiteit van het laboratoriummonster en de testporties is van groot belang om de kwaliteit en de juistheid van de analytische resultaten te kunnen garanderen. De representativiteit van het laboratoriummonster wordt gespecificeerd in het monsternamenplan. Het doel van dit monstervoorbehandelingsprotocol is het aanduiden van de correcte opeenvolging van handelingen die dienen te worden uitgevoerd op het laboratoriummonster teneinde de representativiteit van de hieruit voortvloeiende testporties te kunnen garanderen. Deze methode beschrijft de aanmaak van representatieve testporties uit het laboratoriummonster, dat werd genomen overeenstemmend met het monsternamenplan, voorafgaand aan fysische en/of chemische analyses.

9 DEFINITIES

De volgende definities (ISO 11074-2) zijn van toepassing op deze procedure :

- *Monster*
Een portie materiaal dat geselecteerd werd uit een grotere hoeveelheid materiaal.
- *Laboratoriummonster*
Een monster bedoeld voor laboratorium inspectie of test
Opmerking 1 : Wanneer het laboratoriummonster verder wordt voorbereid door deelmonsternamen, mengen, malen of een combinatie van voorgaande handelingen, is het resultaat het testmonster. Wanneer geen voorbehandeling van het laboratoriummonster nodig is, is het laboratoriummonster het testmonster. Een testportie wordt genomen uit het testmonster voor het uitvoeren van de test of de analyse.
Opmerking 2 : het laboratoriummonster is het finale monster vanuit het standpunt van de monsternamen maar is het initiële monster vanuit het standpunt van het laboratorium.
- *Testmonster/Analysemonster*
Het monster, voorbereid uit het laboratoriummonster, waaruit testporties voor analyse verwijderd worden.

- *Testportie/Analyseportie*
Een hoeveelheid materiaal, van de juiste grootte, verwijderd uit het testmonster, voor de meting van de concentratie van een component of een andere eigenschap.
Opmerking : de testportie kan rechtstreeks uit het oorspronkelijk monster of laboratoriummonster worden genomen wanneer geen voorbehandeling noodzakelijk is (bv. vloeistofmonster), maar doorgaans wordt het van het voorbereide testmonster genomen.
- *Deelmonster*
Een monster bekomen door handelingen in dewelke de componenten van belang willekeurig zijn verdeeld in delen van gelijke of ongelijke grootte.
Opmerking : de term deelmonster wordt zowel gebruikt in de zin van “monster van een monster” als synoniem voor “portie”. In de praktijk is doorgaans de mening uit de context af te leiden.
- *Greep*
Een hoeveelheid materiaal die bij de staalname in één handeling uit de partij is genomen, maar voor analyse met andere grepen wordt samengevoegd tot een mengmonster.
- *Mengmonster*
De hoeveelheid materiaal die ontstaat doordat meerdere grepen worden samengevoegd. De identiteit van de oorspronkelijke grepen gaat door deze menging verloren.
- *Steekmonster*
De hoeveelheid materiaal die in één handeling uit een monster is genomen.
- *Monstervoorbehandeling*
Een gemeenschappelijke naam voor alle procedures en handelingen gebruikt om het in gewenste toestand brengen van een monster dat hierop volgend kan onderzocht, geanalyseerd of bewaard worden.
- *Deelmonstername*
Het proces om één of meerdere deelmonsters te selecteren uit een monster uit een populatie.
- *Riffelen*
De scheiding van een continue materiaalstroom in (doorgaans) gelijke delen door middel van een mechanisch toestel bestaande uit verdelers.
- *Mengen*
Het combineren van componenten, deeltjes of lagen in een meer homogene toestand.
- *Verkleinen*

Het verminderen van de grootte van het laboratoriummonster of individuele deeltjes, of beide.

- *Breken, malen, snijden*

Het mechanisch verkleinen van de deeltjesgrootte van een monster door wrijving (frictie), impact of snijden.

10 MONSTERVOORBEHANDELING HOUTAFVAL

Voorafgaandelijk aan de verschillende uit te voeren analyses dient het houtmonster gedroogd, gehomogeniseerd en verfijnd te worden. Om een betrouwbare analyse te kunnen uitvoeren, dient de deeltjesgrootte van het houtmonster bij voorkeur verkleind tot worden tot 250 μm . In bijlage 1 wordt een schematische weergave gegeven van de te volgen voorbehandelingsstappen.

Het geleverde laboratoriummonster (gecollecteerd zoals beschreven in de CMA methode CMA/6/A aangaande Monsterneming van houtafval) dient, indien mogelijk, in zijn totaliteit in behandeling genomen te worden. Wanneer men de monstergrootte verkleint, moet men steeds rekening houden met de hoeveelheid materiaal die geanalyseerd dient te worden, de grootte van het laboratoriummonster, de deeltjesgrootte en de homogeniteit. Als het staal niet homogeen genoeg is, of als zijn deeltjesgrootte te grof is, kan er geen representatief deelmonster genomen worden. Om een representatieve deelmonsterneming of verdeling mogelijk te maken, is het noodzakelijk dat in het analysemonster voldoende materiaal aanwezig is. Bij een te kleine monstergrootte kunnen de verschillende deeltjes in het oorspronkelijke (laboratorium)monster onvoldoende vertegenwoordigd zijn in de uiteindelijke analyseportie. Hierdoor kan een variatie in de samenstelling geïntroduceerd worden, welke niet representatief is voor het oorspronkelijke monster. Om redenen van representativiteit is het daarom belangrijk om de minimale hoeveelheid van het monster in relatie tot de korrelgrootte steeds te respecteren.

Voor materialen waarvan bekend is, of vermoed wordt dat ze een heterogene samenstelling bezitten, wordt in Tabel 2 een richtlijn gegeven in verband met de te hanteren monsterhoeveelheden bij de monstervoorbehandeling.

Tabel 2: Minimale monstergrootte in relatie tot de korrelgrootte tijdens de monstervoorbehandeling (richtlijn)

Korrelgrootte van het laboratoriummonster	Minimale monstergrootte tijdens voorbehandeling
< 125 μm	1g
250 μm	50 g
500 μm	100 g
1 mm	500 g
4 mm	2 kg
10 mm	3 kg
20 mm	5 kg

10.1 Homogeniseren

Wanneer men de monstergrootte wil verkleinen of een deelstaal wil nemen dan is een homogenisatiestap altijd vereist, zodanig dat men er zeker van is dat alle deelstalen dezelfde eigenschappen en samenstelling hebben.

10.2 Drogen bij 105°C

Voor de bepaling van de genormeerde parameters in houtafval is het mogelijk om het monster in zijn totaliteit te drogen bij 105°C.

Het drogen van een monster kan echter tot gevolg hebben dat er wijzigingen in het materiaal optreden die van invloed kunnen zijn op het chemisch gedrag. Wanneer men geïnteresseerd is in de vluchtige componenten, mag de droogstap enkel uitgevoerd worden op deelstalen waarin men geen vluchtige componenten moet bepalen. Als het toch echt nodig is om het deelstaal, bedoeld voor de vluchtige componenten te drogen, dan moet de droogmethode zorgvuldig gekozen worden om de verliezen te minimaliseren.

Het ligt voor de hand dat één en dezelfde droogtechniek niet geschikt is voor alle analyses van één staal. In dit geval moeten er deelstalen genomen worden die, afhankelijk van de uit te voeren analyse, op de correcte manieren gedroogd worden.

De droogtijd van een staal is afhankelijk van de gekozen techniek, de dikte van de laag, de aard van het staal en van de ventilatiegraad. De droogtijd dient wel zo veel mogelijk beperkt te worden om onnodige verliezen door blootstelling aan de lucht te vermijden.

Het gehalte aan droge stof (droogrest) en watergehalte van het oorspronkelijke monster kan bepaald worden volgens CMA/2/II/A.1.

Werkwijze :

- Spreid het monster uit tot een dunne laag op een plaat van inert materiaal.
- Als het staal zo groot is dat het niet op één plaat kan, moeten meerdere droogplaten worden gebruikt.
- Plaats vervolgens de plaat met het monster in een droogstoof met een temperatuur van 105 °C.
- Controleer op geregelde tijden de massa van de droogplaat met het monster en stop het droogproces zodra een constante massa is bereikt.
- Een constante massa is bereikt wanneer tijdens het droogproces bij twee achtereenvolgende wegingen met een tijdsinterval van ten minste 4 uur, het massaverschil ten hoogste 0,1 m/m % bedraagt. Voor de meeste materialen zal een droogtijd van 16 tot 24 uur bij 105°C voldoende zijn om tot een constante massa te komen.

10.3 Deeltjesgrootte verkleinen

Verkleinen is het proces waarbij door middel van breken, malen of snijden de korrelgrootte van het materiaal wordt gereduceerd. Tijdens het verkleinen moet de monstergrootte constant blijven. Om een representatief en homogeen analysemonster te verkrijgen kan het noodzakelijk zijn om één of meerdere verkleiningsstappen uit te voeren.

10.3.1 Voorverkleinen

Voorverkleinen wordt toegepast op grofkorrelige materialen of vormgegeven materialen die deeltjes bevatten groter dan de invoer van de breekapparatuur. Voor het handmatig voorverkleinen kunnen de deeltjes met een zware hamer en eventueel een steenbeitel verbrijzeld worden. De voorverkleining kan ook door zagen of boren uitgevoerd worden.

10.3.2 Verkleinen tot $< 1000 \mu\text{m}$

Houtmonsters kunnen gebroken worden met behulp van een slagkruismolen, snijmolen of ultracentrifugamolen. Bij de meeste van deze breekapparatuur kan de gewenste korrelgrootte (ruwweg) worden ingesteld. De werkelijke korrelgrootte en/of korrelgrootteverdeling van het materiaal kan bv. via een zeefanalyse bepaald worden.

Welke techniek gebruikt zal worden is afhankelijk van de gewenste deeltjesgrootte en de beoogde analyse. Omdat er een grote kans is op analytische fouten door verlies van vluchtige componenten door opwarming, door verlies van materiaal in de vorm van stof en door contaminatie als gevolg van vuil materiaal of andere stalen, is het zeer belangrijk de juiste apparatuur te kiezen en vooral om deze proper te houden.

Contaminatie kan eveneens optreden vanuit de maal- en breekapparatuur zelf, wat vooral van belang is bij de bepaling van (zware) metalen.

Dikwijls gebeurt de verkleining in meerdere stappen waarbij sommige stappen moeten herhaald worden om de gewenste grootte te bereiken.

Enkele voorbeelden van apparatuur:

- *Slagkruismolen (slagmolen)*
- *Slagrotormolen (slagmolen)*
- *Snijmolen (slagmolen)*
- *Ultracentrifugamolen*

Werkwijze

- Als het monster stukken bevat die groter zijn dan de invoergrootte van de breekapparatuur, voer dan een voorverkleining uit.
- Maak de breekapparatuur zo goed mogelijk stofvrij.
- Stel de breekapparatuur in op de gewenste deeltjesgrootte.
- Om restanten van eerder behandelde monsters te verwijderen, is het aangeraden een klein deel van het materiaal te verkleinen, en direct af te voeren. Hardnekkige restanten kunnen vooraf verwijderd worden door een kleine hoeveelheid gewassen grind of gebroken glas in te voeren.
- Maak de breekapparatuur na de schoonmaakprocedure opnieuw stofvrij.
- Breek het materiaal op de gewenste deeltjesgrootte. Indien de deeltjesgrootte van het ingevoerde materiaal vele malen groter is dan de gewenste korrelmaat, is het aangeraden

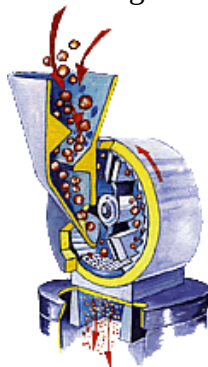
de deeltjes in meerdere stappen te breken, waarbij de ingestelde korrelgrootte geleidelijk verkleind wordt.

Opmerkingen

- Onverkleinbare deeltjes in het materiaal (bijv. metallische deeltjes zoals schroeven, schroot) worden verwijderd en eventueel apart geanalyseerd. Het massapercentage en aard van het verwijderde materiaal wordt in dit geval steeds bij de analyse(s) gerapporteerd.
- Het optreden van contaminatie en de mate waarin dit een storend effect kan hebben op de uit te voeren analyse, is afhankelijk van de hardheid en de samenstelling van de breekapparatuur, de hardheid van het te verkleinen materiaal en de concentraties van de elementen in het materiaal. Voor de in het labo gebruikte apparatuur moet bekend zijn welke elementen in welke concentraties tijdens het verkleinen vrijkomen, zodat hiermee rekening gehouden kan worden (Co en W kunnen vrijkomen bij een toestel uitgevoerd in wolframcarbide; Cr, Ni, Mo en V kunnen vrijkomen uit roestvrijstalen apparatuur).

10.3.2.1 Slagkruismolen

In de slagkruismolen gebeurt het vermalen door slag-, impact- en schaarwerking. Monsters met een maximale deeltjesgrootte van 15 mm kunnen in de vultrechter gebracht worden. Het monster komt 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 (gaande van 10 mm tot 120 μm maaswijdte), vallen ze erdoor en komen in de opvangbak terecht. Het gemalen product wordt versneld afgevoerd onder de druk van de lucht die door het kruis via de trechter wordt aangezogen. Via een filtersysteem worden de door de lucht gedragen stofdeeltjes afgescheiden. Het slagkruis is direct op de as van de motor bevestigd.



Figuur 9: Slagkruismolen (Cross beater mill)

Meestal gebeurt de verkleining in 2 stappen waarbij een eerste fractie wordt afgezeefd op bv. 750 μm om vervolgens verder verfijnd te worden tot bv. 250 μm .

In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de belangrijkste eigenschappen van het maaltoestel.

Eigenschappen slagkruismolen	
Toepassing	Grof- en fijnvermaling
Type monsters	Hard, middelhard en bros materiaal
Toevoer: deeltjesgrootte monster	< 15 mm
Eindfijnheid	Van 120 µm tot 10 mm (instelbare zeven)
Materiaalsamenstelling maaltoestel:	
Maaltoestel	aluminium
Vultrechter	RVS, gietijzer, chroom staal
Slagplaten ¹	RVS, chroom staal
Bodemzeven	RVS

¹ Contaminatie van Cr is mogelijk

10.3.2.2 Slagrotormolen

In de slagrotormolens gebeurt het verkleinen en desaglommeren door slag-, impact- en schaarwerking. Het monster komt via de trechter in het centrum van de maalkamer terecht. Daar wordt het tussen de rotor, de zeef- en de maalinzet verkleind. Zodra het monster kleiner is dan de maaswijdte van de zeef (gaande van 10 mm tot 80 µm), valt het in de opvangbak.

Meestal gebeurt de verkleining in 2 stappen waarbij een eerste fractie wordt afgezeefd op bv. 750 µm om vervolgens verder verfijnd te worden tot bv. 250µm.



Figuur 10: Slagrotormolen (Rotor beater mill)

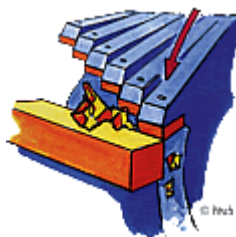
In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de belangrijkste eigenschappen van het maaltoestel.

Eigenschappen slagrotormolen	
Toepassing	Grof-, fijn- en ultrafijnvermaling
Type monsters	Zacht tot middelhard materiaal
Toevoer: deeltjesgrootte monster	< 15 mm
Eindfijnheid	Van 80 µm tot 10 mm (instelbare zeven)
Materiaalsamenstelling maaltoestel:	
Vultrechter	RVS
Rotor platen ¹	RVS, gietijzer
Bodemzeven	RVS

¹ Contaminatie van Cr is mogelijk

10.3.2.3 Universele snijmolen

De universele snijmolen verkleint het monster door snij- en schaarwerking. Het ingebracht materiaal wordt door de aan beide zijden gelagerde rotor gegrepen en tussen de rotor en de in het maalhuis aangebrachte messen verkleind. Spiraalvormig geschikte, omkeerbare messen van hard metaal bij de schijven- en de snijwalsrotor maken opeenvolgende snijbewegingen.



Figuur 11: Universele snijmolen

In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de belangrijkste eigenschappen van het maaltoestel.

Eigenschappen universele snijmolen	
Toepassing	Grof-, fijn- en ultrafijnvermaling
Type monsters	Zacht, middelhard, taai, elastisch en vezelig materiaal
Toevoer: deeltjesgrootte monster	< 100 mm
Eindfijnheid	Van 250 µm tot 20 mm (instelbare zeven)
Materiaalsamenstelling maaltoestel:	
Maaltoestel	aluminium
Vultrechter	RVS
Rotor, motorflens ¹	RVS
Bodemzeven	RVS

¹ Snijmolens voor een deeltjesgrootte verkleining waarbij geen contaminatie van zware metalen (Cr) optreedt, zijn beschikbaar. Deze dienen ingezet te worden indien Cr in houtafval dient bepaald te worden.

10.3.2.4 Ultracentrifugaalmolen

In de ultracentrifugaalmolen gebeurt het malen door impact en schaarwerking tussen de rotor en een vaste ringzeef. Het monster valt door de trechter op de rotor. Door de centrifugale versnelling wordt het met grote kracht naar buiten geslingerd en door de wigvormige rotortanden voorvermalen. De fijnvermaling gebeurt tussen de rotor en de zeef. Deze 2-trapse verkleining garandeert een snelle vermaling zonder beschadiging van het monster. Het monster blijft maar even in de maalkamer. Zodra de deeltjes kleiner zijn dan de diameter van de gaten in de gebruikte zeef, wordt het opgevangen in de cassette die rond de maalkamer zit, in een gekoppelde cycloon of in een papieren filterzak. Toevoer van het materiaal kan met de hand gebeuren of automatisch door middel van de vibrerende voedingsunit.



Figuur 12: Ultracentrifugaalmolen

In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de belangrijkste eigenschappen van het maaltoestel.

Eigenschappen ultracentrifugaalmolen	
Toepassing	Fijnvermaling
Type monsters	Zacht, middelhard, taai en vezelig materiaal
Toevoer: deeltjesgrootte monster	< 10 mm
Eindfijnheid	Van 80 µm tot 6 mm (instelbare zeven)
Materiaalsamenstelling maaltoestel ¹ :	
Rotor	RVS, titanium
Zeven	RVS, titanium

¹ De titanium onderdelen dienen gebruikt te worden indien Cr in houtafval dient bepaald te worden.

10.4 Verkleinen van de monstergrootte en deelmonstername

Bij de meeste analytische technieken kunnen slechts kleine testporties geanalyseerd worden. Laboratoriummonsters dienen daarom dikwijls gereduceerd of verdeeld te worden in één of meerdere representatieve test- of analyseporties.

10.4.1 Roterend verdelen

Roterend verdelen is uitvoerbaar als het laboratoriummonster (nagenoeg) geen cohesief gedrag vertoont. Hiervoor is het meestal noodzakelijk het monster te drogen. Bij deze techniek wordt een gelijkmatige materiaalstroom van het te verdelen monster in de opening van de verdeler gebracht. Als hulpmiddel voor een gelijkmatige materiaalvoer wordt meestal een trilgoot gebruikt. De spleetbreedte van de invoer moet minstens 3 keer groter zijn dan de maximale korrelgrootte van het materiaal. Door het ronddraaien van een vast aantal opvangpotten wordt het monster verdeeld in een aantal gelijke deelmonsters. Afhankelijk van de te bereiken eindgrootte van het deelmonster en het aantal opvangpotten waarover het toestel verdeelt (meestal 4, 6 of 8), kunnen na een verdeelstap eventueel twee of meerdere deelmonsters worden samengevoegd. De overige deelmonsters worden afgevoerd. Indien nodig kan het verkregen deelmonster opnieuw worden verdeeld tot een deelmonster van de gewenste grootte is verkregen.

Een andere manier van roterend verdelen is door middel van een variabele (vooraf ingestelde) spleetopening met een ronddraaiende materiaalstroom. Op deze manier wordt een relatief klein deel (of evt. meerdere delen) afgescheiden van het bulkmateriaal. Ook hier kan het verkregen deelmonster, indien noodzakelijk, opnieuw roterend verdeeld worden tot op de gewenste monstergrootte. Op deze manier wordt een relatief klein deel van het oorspronkelijke monster afgescheiden van de bulk. Het verkregen deelmonster moet, indien

noodzakelijk, opnieuw roterend worden verdeeld totdat een deelmonster van de gewenste grootte is verkregen.

Des te meer omwentelingen de roterende verdeler maakt tijdens het verdelen, des te groter de representativiteit van het (de) deelmonster(s). Indien de draaisnelheid niet instelbaar is, wordt de materiaalvoer best afgestemd aan de standaard draaisnelheid van het toestel door de frequentie van de trilhout aan te passen.

Werkwijze (gelijkmatige materiaalstroom)

- Het monster wordt via een trilhout in een gelijkmatige materiaalstroom in de opening van de verdeler gebracht.
- Regel de invoersnelheid zo dat er een gelijkmatige materiaalstroom in de verdeler komt en dat het aantal omwentelingen van de verdeler in de periode dat het monster wordt verdeeld, groot is.
- Controleer na afloop of de verdeler en de materiaalvoer volledig leeg zijn. Indien dit niet het geval is, worden ze verder leeggemaakt door, terwijl de verdeler doordraait, tegen de diverse onderdelen te tikken.
- Na het verdelen worden één of meer van de deelmonsters verzameld; de overige deelmonsters worden verwijderd.
- De verkregen deelmonsters worden (indien noodzakelijk) opnieuw verdeeld tot een deelstaal van de gewenste grootte is verkregen.
- Maak na afloop de verdeler stofvrij.

Opmerking :

Bij het verdelen wordt bij voorkeur gebruik gemaakt van een roterende spleetverdeler, omdat het hierbij mogelijk is om in één verdeelstap zes of meer deelstalen te bekomen waardoor een relatief sterke reductie van de monstergrootte kan worden gerealiseerd. Een statische spleetverdeler daarentegen, maakt slechts twee deelmonsters van gelijke grootte.

10.4.2 Statisch spleetverdelen

Statisch spleetverdelen wordt toegepast op ‘veldvochtige’ laboratorium monsters. In deze gevallen kan het roterend verdelen immers niet gebruikt worden om een goede representativiteit te bekomen.

Bij statisch spleetverdelen wordt het laboratorium monster verdeeld in twee even grote deelmonsters door het te spreiden over een verdeler met voldoende spleten (minimaal 6). Eén van de twee deelmonsters wordt afzijdig gehouden, het andere deelmonster moet indien nodig opnieuw op dezelfde manier worden verdeeld totdat een deelmonster van de gewenste grootte bereikt wordt.

De spleetverdeler (of riffelverdeler) moet een spleetbreedte hebben die tenminste 3 keer groter is dan de grootste van de te verdelen korrels.

Werkwijze

- Controleer of de spleetbreedte van de verdeler ten minste een factor drie groter is dan de maximale korrelgrootte.

- Voer het monster gelijkmatig in over de gehele breedte van de spleetverder en verdeel het in twee even grote deelmonsters.
- Controleer na afloop of de verdeler volledig leeg is.
- Indien dit niet het geval is moet het restant worden losgemaakt door tegen de verdeler te tikken en moet dit restant verder verdeeld worden.
- Eén van de twee op deze wijze verkregen deelmonsters wordt afgevoerd, het andere wordt (indien nodig) opnieuw verdeeld.
- Dit proces wordt herhaald tot een deelmonster van de gewenste grootte is verkregen.
- Maak de verdeler zorgvuldig stofvrij.

10.4.3 Kwarteren

Kwarteren wordt toegepast wanneer de monsterhoeveelheid groter is dan 20 kg, indien roterend verdelen en statisch spleetverdelen niet kan gebruikt worden en/of wanneer door de aard van het materiaal geen representatieve verdeling kan bereikt worden (bijv. omwille van het vochtgehalte).

Werkwijze

- Roer het staal zo goed mogelijk dooreen op een vlakke, inerte en schone ondergrond en spreid het vervolgens uit tot een cirkel of vierkant met een kleine laagdikte.
- Verdeel met een schepje of spatel het monster in vier gelijke kwarten.
- Verwijder voorzichtig twee tegenoverliggende kwarten.
- Let hierbij op dat ook de fijnste korrels worden verwijderd.
- Voer deze twee kwarten af.
- Spreid het resterende materiaal (het eerste deelmonster) weer uit in een cirkel of vierkant met een kleine laagdikte en neem opnieuw door kwarteren een deelmonster.
- Dit proces wordt herhaald tot een deelmonster van gewenste grootte is verkregen.

Opmerking:

Vanuit kwalitatief oogpunt verdient roterend verdelen de voorkeur boven statisch verdelen, welke op zich de voorkeur krijgt boven de kwarteermethode. Indien het materiaal geen cohesieve eigenschappen bezit, en een vrije materiaalstroom mogelijk is, gaat de voorkeur bij het reduceren van de monstergrootte dan ook uit naar roterend verdelen. Hiervoor kan het noodzakelijk zijn dat het materiaal eerst gedroogd moet worden. Nadeel van het roterend verdelen is dat het relatief veel tijd kost.

Bij zeer sterk cohesieve materialen geeft kwarteren de beste resultaten.

10.4.4 Handmatige deelmonsterneming

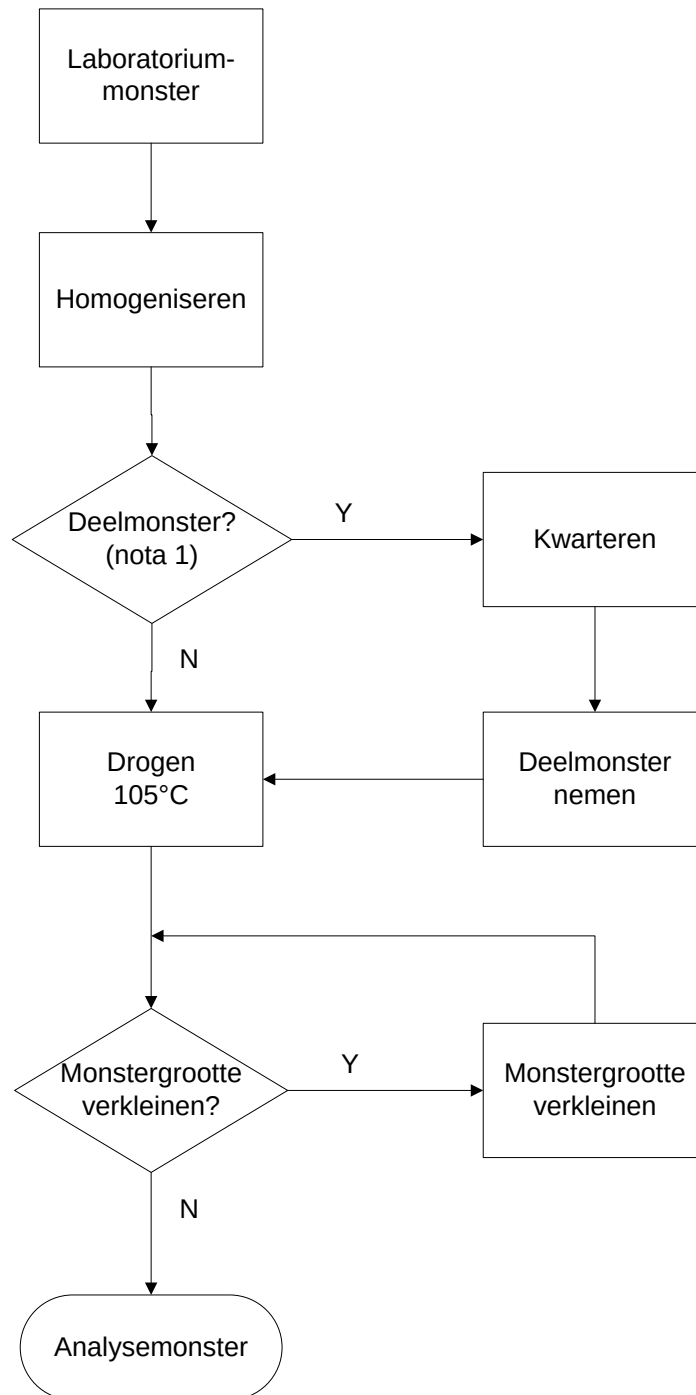
Wanneer een monster goed gehomogeniseerd is, en de deeltjesgrootte voldoende klein ($< 1000 \mu\text{m}$) is, mag een deelmonster handmatig genomen worden (bv. materiaal verkleind met kogelmolen, mortiermolen). Het materiaal wordt eerst met een spatel goed doorgeroerd, waarna representatieve deelmonsters kunnen genomen worden van de juiste grootte voor de diverse analyses.

Wanneer de 2 randvoorwaarden niet worden ingevuld, is het deelmonster niet representatief voor het originele (laboratoriummonster).

10.4.5 Steekmonsterneming

Steekmonsterneming is een monsternemingsmethode waarbij een representatief deelmonster wordt verkregen door het nemen van een aantal steekmonsters uit het gehele laboratoriummonster. De methodiek van steekmonsterneming wordt alleen toegepast indien de aard van de te analyseren stof dit noodzakelijk maakt (bijv. vluchtigheid) of indien de spreiding van de concentratie in het monster min of meer kan worden voorspeld (bijv. droge stof).

Bijlage 1 : Schematische weergave monstervoorbehandeling houtafval



Nota 1: Bij voorkeur wordt het laboratoriummonster in zijn totaliteit in bewerking genomen.

Bijlage 3:

CMA/6/C

ANALYSEMETHODEN VOOR DE KARAKTERISATIE VAN HOUTAFVAL

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Voor de karakterisatie van houtafval dienen verschillende parameters bepaald te worden. De genormeerde parameters zijn arseen, koper, lood, chroom, fluor, chloor, pentachloorfenol en benzo-a-pyreen. Een beschrijving van de toe te passen analysemethoden is terug te vinden in de bestaande CMA methoden. Een overzicht van de genormeerde parameters en de bijhorende referentiemeetmethoden zijn beschreven in Tabel 3. In Tabel 4 zijn alternatieve meettechnieken opgenomen.

2 MONSTERVOORBEHANDELING

Voor de bepaling van de verschillende parameters is het noodzakelijk dat het te analyseren houtmonster gehomogeniseerd en verfijnd wordt om also juiste en reproduceerbare resultaten te bekomen. Als aandachtspunt dient opgemerkt te worden dat, indien het element Cr in het houtmonster wordt bepaald, een maalmolen moet geselecteerd worden die geen Cr contaminatie veroorzaakt. De monstervoorbehandelings-procedure voor houtafval is beschreven in CMA/6/B.

3 ANALYSEMETHODEN

In Tabel 3 is een overzicht gegeven van de genormeerde parameters en de bijhorende referentiemeetmethode voor de karakterisatie van houtafval. De analyses worden steeds uitgevoerd op een gehomogeniseerd en verfijnd houtmonster.

Tabel 3: Overzicht analyseparameters en referentiemeetmethoden

<i>Parameter</i>	<i>Eenheid</i>	<i>Ontsluitingsmethode</i>	<i>Analysemethodeⁱⁱ</i>
Droge stof	%	-	CMA/2/II/A.1
Arseen	mg/kg ds	10g, verassen, 450°C, 6 uur CMA/2/II/A.3 ⁽¹⁾	CMA/2/I/B.1- ICP-AES
Koper	mg/kg ds	10g, verassen, 450°C, 6 uur CMA/2/II/A.3 ⁽¹⁾	CMA/2/I/B.1- ICP-AES
Lood	mg/kg ds	10g, verassen, 450°C, 6 uur CMA/2/II/A.3 ⁽¹⁾	CMA/2/I/B.1- ICP-AES
Chroom	mg/kg ds	10g, verassen, 450°C, 6 uur CMA/2/II/A.3 ⁽¹⁾	CMA/2/I/B.1- ICP-AES
Fluor	mg/kg ds	CMA/2/II/B.2 – bomverbranding	CMA/2/I/C.1.1 - ISE
Chloor	mg/kg ds	CMA/2/II/B.2 – bomverbranding	CMA/2/I/C.3 - IC

ⁱⁱ ICP-AES: inductief gekoppeld plasma atoomemissiespectrometrie; ISE: ion-selectieve electrode; IC: ionenchromatografie

Parameter	Eenheid	Ontsluitingsmethode	Analysemethodeⁱⁱ
Pentachloorfenol	mg/kg ds	Extractie methanol/dichloormethaan	CMA/3/V
Benzo-a-pyreen	mg/kg ds	Extractie methanol/dichloormethaan	CMA/3/V

⁽¹⁾ Voorafgaandelijk aan de zuurdestructie wordt 10g monster verast bij 450°C gedurende 6 uur. De asrest wordt vervolgens gedestruëerd conform CMA/2/II/A.3.

waarbij

CMA/2/II/A.1	Watergehalte en droogrest
CMA/2/I/B.1	Metalen met inductief gekoppeld plasma atoomemissiespectrometrie (ICP-AES)
CMA/2/I/C.3	Chloride, bromide, nitriet, nitraat, sulfaat en fosfaat met ionenchromatografie
CMA/2/II/A.3	Gesloten en semi-open microgolfoven destructiemethode met salpeterzuur, zoutzuur en waterstoffluoride
CMA/2/I/C.1.1	Bepaling van fluoride na destillatie en meting met ion-selectieve electrode
CMA/2/II/B.2	Bepaling van zwavel en halogenen door zuurstofverbranding in gesloten bom
CMA/3/V	Bepaling van pentachloorfenol en benzo(a)pyreen in houtafval

In Tabel 4 zijn alternatieve analysetechnieken opgenomen.

Tabel 4: Overzicht alternatieve meetmethoden

Parameter	Eenheid	Analysemethodeⁱⁱⁱ
Arseen	mg/kg ds	CMA/2/I/B.2 - AAS
Koper	mg/kg ds	CMA/2/I/B.2 - AAS
Lood	mg/kg ds	CMA/2/I/B.2 - AAS
Chroom	mg/kg ds	CMA/2/I/B.2 - AAS
Fluor	mg/kg ds	CMA/2/I/C.1.2 - FA
Chloor	mg/kg ds	NBN EN ISO 15682:2001 ⁽¹⁾ ISO 9297:1989 ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Bij doorstroomanalyse en titrimetrie dient echter opgemerkt te worden dat naast Cl ook Br wordt gedetecteerd. Deze analytische bepalingen omvatten dus een totaal halogeen bepaling en geen afzonderlijk bepaling van Cl en Br.

waarbij

CMA/2/I/B.2	Metalen door atoomabsorptiespectrometrie (ET-AAS)
CMA/2/I/C.1.2	Fotometrische bepaling van fluoride in water mbv een doorstroomanalysestelsel (SFA)
NBN EN ISO 15682:2001	Water quality - Determination of chloride by flow analysis (CFA and FIA) and photometric or potentiometric detection (ISO 15682:2000)
ISO 9297:1989	Water quality – Determination of chloride – Silver nitrate titration with chromate indicator (Mohr's method)

ⁱⁱⁱ AAS: atoomabsorptiespectrometrie; FA: flow analyzer

Volgende aandachtspunten dienen in acht genomen te worden bij het uitvoeren van de analyses:

- Bepaling van **metalen**: Op basis van experimentele testen wordt de HF:HNO₃:HCl destructiemethode na voorafgaandelijk verassing van ± 10 g monster weerhouden als de referentiemethode omwille van volgende redenen:
 - Uniformiteit van destructiemethoden wordt behouden bij toepassing van HF:HNO₃:HCl destructie
 - Voorafgaandelijke verassing van het monster aan de destructie resulteert in een verlaging van de bepalinglimiet voor As met factor 20.
 - Houtmonsters kunnen vrij heterogeen zijn waardoor regelmatig uitschieters in de resultaten worden bekomen. Door een grotere monsterhoeveelheid (10g) in bewerking te nemen, wordt de invloed van de heterogeniteit meer ondervangen.
 - Voorafgaandelijk verassing van het monster aan de destructie resulteert in een heldere destructie-oplossing wat de analyse vereenvoudigt.
- Bepaling van **fluor** en **chloor**: Als aandachtspunten bij de bepaling dient te worden opgemerkt dat voldoende monster (± 1 g) wordt gedestruëerd enerzijds om een lage bepalinglimiet te bekomen en anderzijds om de analytische meetfout te reduceren. Bovendien worden bij de analyse van F in houtmonsters regelmatig uitschieters gedetecteerd omwille van de heterogene verdeling van F in houtmonsters. Bijgevolg is het aangewezen om duplo analyses voor de F bepaling uit te voeren om also een representatieve meetwaarde te bekomen.

Informatief worden de laagste te toetsen richtwaarden van de samenstellingsvoorwaarden van niet-verontreinigd houtafval weergegeven met de bijhorende bepalingsgrens rekening houdend met de uitgevoerde destructie/extractie- en analysetechniek.

Parameter	Norm (mg/kg ds)	Ontsluitingsgewicht (g)	Eindvolume (ml)	Analysetechniek	Bepalingsgrens ⁽¹⁾ (mg/kg ds)
As	2	10 g	100	ICP-AES	0.20
Cu	20	10 g	100	ICP-AES	0.03
Pb	90	10 g	100	ICP-AES	0.26
Cr	30	10 g	100	ICP-AES	0.06
F	30	1 g	100	ISE/FA	10
Cl	600	0.5 g	100	IC	200
PCP	3	1 g	1	GC-MS	0.02
Benzo(a)pyreen	0.5	1 g	1	GC-MS	0.02

⁽¹⁾ De bepalingsgrens voor de metaalconcentraties zijn deze zoals bepaald in het Vito rapport 2004/MIM/R/71 *Prestatiekenmerken Vlarebo parameters*.

Bijlage 4:

CMA/3/V

BEPALING VAN PENTACHLOORFENOL EN BENZO(A)PYREEN IN HOUTAFVAL

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

In deze procedure wordt een methode beschreven voor de kwantitatieve bepaling van pentachloorfenol (PCP) en benzo(a)pyreen (BaP) in houtafval in een concentratie groter dan 20 µg/kg ds. De analyse van deze verbindingen gebeurt in het kader van de implementatie van verbrandingsrichtlijn 2000/76/EG. Hierin zijn voor niet verontreinigd behandeld houtafval maximum toegestane waarden opgenomen van 3 en 0.5 mg/kg ds voor resp. pentachloorfenol en benzo(a)pyreen.

2 PRINCIPE

2.1 Extractie

Het houtstaal wordt na dopering met inwendige standaarden gesoniceerd met methanol en vervolgens met dichloormethaan. Aan het gecombineerde extract wordt een K₂CO₃-buffer toegevoegd waarna de dichloormethaanfractie verwijderd kan worden voor de bepaling van benzo(a)pyreen. De methanol/K₂CO₃-fractie wordt gebruikt voor de bepaling van pentachloorfenol.

2.2 Bepaling van pentachloorfenol

2.2.1 Derivatisering

De methanol/K₂CO₃-fractie wordt gederiviseerd met azijnzuuranhydride. De gevormde fenylacetaatesters worden met hexaan geëxtraheerd.

2.2.2 Zuivering

Na de derivatisering wordt het hexaanextract gewassen met water om polaire derivatisatieresidu's te verwijderen.

2.2.3 Analyse

Aan het ingedampde extract wordt een 'recovery' standaard toegevoegd. Het extract wordt geanalyseerd met een gaschromatograaf uitgerust met een massaspectrometrische detector (GC/MS). De detectie gebeurt in SIM-modus. De identificatie gebeurt aan de hand van de retentietijd in de ionchromatogrammen en door vergelijking van de relatieve intensiteiten van de m/z signalen van de isotoopclusters. De kwantificering gebeurt door integratie van het piekoppervlak behorend bij het chromatogram van het meest intense ionen. Er wordt gebruik gemaakt van de inwendige standaard methode, waarbij gekwantificeerd wordt t.o.v. de hoeveelheid ¹³C-pentachloorfenol die als interne standaard voor de extractie aan het staal werd toegevoegd.

2.3 Bepaling van benzo(a)pyreen

2.3.1 Zuivering

De dichloormethaanfractie wordt omgezet naar hexaan waarna adsorptiechromatografie over een gecombineerde kolom met silica en alumina wordt toegepast om mogelijke interferenties te elimineren.

2.3.2 Analyse

Aan het ingedampde extract wordt een 'recovery' standaard toegevoegd. Het extract wordt geanalyseerd met een gaschromatograaf uitgerust met een massaspectrometrische detector (GC/MS). De detectie gebeurt in SIM-modus.

De identificatie gebeurt op basis van de geregistreerde retentietijden in de ionchromatogrammen behorende bij de m/z van benzo(a)pyreen en D12-benzo(a)pyreen. De kwantificering gebeurt door integratie van de piekoppervlakken behorend bij de geregisteerde pieken. Er wordt gebruik gemaakt van de inwendige standaard methode, waarbij gekwantificeerd wordt t.o.v. de hoeveelheid D12-Benzo(a)pyreen die als interne standaard voor de extractie aan het staal werd toegevoegd.

Opm.:

De kwantificering volgens de interne standaard-methode laat toe automatisch en accuraat de verliezen in rekening te brengen die in de extractie-, zuiverings-, indamp- en injectiestap van de analyse kunnen optreden. Door toevoegen van een zgn. 'recovery'-standaard juist vóór de instrumentele meting kan men het recuperatierendement van de interne standaard opvolgen.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- Analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0.1 mg
- Bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0.01 g
- Soniceerbad: Branson 5210
- Centrifuge: Allegra 6 Centrifuge, Beckman Coulter
- Injectiespuiten van 100 µl voor het doperen met interne standaard en 'recovery' standaard
- Injectiespuiten van 250 µl voor het doperen van pentachloorfenol voor de kalibratiestandaard
- Glazen centrifugeerbuizen
- Gegradueerde puntproefbuizen (15 en 25ml)
- Glazen wegwerpipetten en pipetpomp
- Pipetten van 1 en 5 ml (Eppendorf)
- Maatcilinder (25 en 50 ml)
- Trechters
- Zwartbandfilters
- Eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet

- Glazen chromatografische kolommen, i.d. 10mm met gefriteerde basis en teflonkraan; de kolommen zijn voorzien van een slijpstuk bovenaan waarop een broomtrechter geplaatst kan worden.
- Erlenmeyers (50ml)
- GC-MS bestaande uit een capillaire gaschromatograaf, een autosampler, een lage resolutie massaspectrometer van het quadropool-type en een PC met sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur.
- Fused silica GC-kolom met apolaire stationaire fase, bv. DB-XLB, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm
- Injectiespuit van 10 µl
- Glazen monsterflesjes (penicillineflesjes) van 2 ml
- Glazen amberkleurige monsterflesjes van 4 ml

4 REAGENTIA

4.1 Chemische producten

- Methanol: gradient grade voor vloeistofchromatografie
- Dichloormethaan: voor residu-analyse
- n-hexaan : voor residu-analyse
- Kaliumcarbonaat (K_2CO_3) : pro analyse, poeder
- Azijnzuuranhydride: pro analyse
- Natriumsulfaat (Na_2SO_4) : pro analyse, poeder, watervrij. Na_2SO_4 wordt in de droogoven bewaard bij 130°C.
- HPLC- water

4.2 Standaardoplossingen

Opm.: de hieronder beschreven werkwijze vertrekt van vaste producten waarbij de hoofdstandaarden zelf aangemaakt worden. In de handel zijn echter reeds bereide en gecertificeerde oplossingen beschikbaar.

Hoofdstandaardoplossingen

- Pentachloorfenol: vanuit zuiver standaardmateriaal wordt een hoofdstandaard van 100 µg/g bereid in iso-octaan.
- ^{13}C -pentachloorfenol (inwendige standaard): vanuit zuiver standaardmateriaal of van oplossingen die verkrijgbaar is in de handel wordt hoofdstandaard van 200 µg/g bereid in iso-octaan.
- Benzo(a)pyreen: vanuit zuiver standaardmateriaal wordt een hoofdstandaard van 100 µg/g bereid in tolueen bereid.
- D12-benzo(a)pyreen (inwendige standaard): vanuit zuiver standaardmateriaal wordt een hoofdstandaard van 100 µg/g bereid in tolueen bereid.
- ^{13}C -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen (recovery standaard voor ^{13}C -pentachloorfenol): vanuit zuiver standaardmateriaal wordt een hoofdstandaard van 60µg/g in iso-octaan bereid.
- D12-peryleen (recovery standaard voor D12-benzo(a)pyreen): vanuit zuiver standaardmateriaal wordt een hoofdstandaard van 100 µg/g bereid in tolueen bereid.

Doperingsoplossingen:

- ‘doperingsoplossing interne standaard’:
Uit de bovenstaande stockoplossingen van ^{13}C -pentachloorfenol en D12-benzo(a)pyreen wordt een verdunning gemaakt in iso-octaan die elke component bevat in een concentratie van ongeveer 10 $\mu\text{g/g}$.
- pentachloorfenol ‘doperingsoplossing kalibratiestandaard’ :
uitgaande van de bovenstaande stockoplossing van de natieve pentachloorfenol wordt een verdunning gemaakt in iso-octaan die de verbinding bevat in een concentratie van ongeveer 2 $\mu\text{g/g}$.
- ‘doperingsoplossing recoverystandaard’ :
voor de dopering van ^{13}C -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen wordt de bovenstaande hoofdstandaard gebruikt;
voor de dopering van D12-peryleen wordt uitgegaan van een verdunning van de bovenstaande D12-peryleen hoofdstandaard in een concentratie van ongeveer 30 $\mu\text{g/g}$ in tolueen.

Kalibratie-oplossing:

- Benzo(a)pyreen kalibratie-oplossing:
Uitgaande van de hoofdstandaarden van benzo(a)pyreen, D12-benzo(a)pyreen en D12-peryleen wordt een verdunning van 1 $\mu\text{g/g}$ gemaakt in tolueen.

5 MONSTERBEWARING EN –VOORBEHANDELING

Er zijn geen specifieke bewaarvoorschriften.

De houtafvalstalen worden best binnen de 30 dagen geanalyseerd. Extracten zijn langer houdbaar.

Voor analyse wordt het monster eerst gehomogeniseerd door fijnmalen.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 Extractie

- weeg in een centrifugebuis 1g van het homogene monster af, tot op 0.01 g nauwkeurig
- voeg met een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de ‘doperingsoplossing interne standaard’ toe, zodanig dat de concentratie van de gemerkte componenten in het eindextract ca. 1 $\mu\text{g/g}$ zal bedragen
- voeg 10 ml methanol toe en laat 1u soniceren
- neem na centrifugeren zo goed mogelijk de methanolfractie op met een pipet en breng deze op een filter en vang op in een glazen recipiënt
- voeg aan het monster 10 ml dichloormethaan toe en soniceer opnieuw gedurende 1u
- neem na centrifugeren zo goed mogelijk de dichloormethaanfractie op met een pipet en voeg deze via dezelfde filter toe aan de methanolfractie

- voeg 20ml 0.2N K_2CO_3 -buffer toe aan de methanol/dichloormethaanfractie en schud gedurende 2 minuten
- pipetteer na centrifugeren de dichloormethaanfractie af over een filter met Na_2SO_4 en vang op in een glazen recipiënt
- voeg een tweede maal 10ml dichloormethaan toe en schud gedurende 2 minuten
- centrifugeer en voeg de dichloormethaan toe aan de vorige dichloormethaanfractie
- damp de gecombineerde dichloormethaanfracties in voor analyse van benzo(a)pyreen
- de overgebleven methanol/ K_2CO_3 -buffer wordt gederivatisiseerd voor analyse van pentachloorfenol

6.2 Pentachloorfenol kalibratiestandaard

- breng in een centrifugebuis 10ml methanol
- voeg met een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de ‘doperingsoplossing interne standaard’ toe, zodanig dat de concentratie van de gemerkte pentachloorfenol in het eindextract ca. 1 $\mu g/g$ zal bedragen
- voeg met een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de ‘doperingsoplossing kalibratiestandaard’ toe, zodanig dat de concentratie van pentachloorfenol in het eindextract ca. 1 $\mu g/g$ zal bedragen
- laat 1u soniceren
- voeg 10ml dichloormethaan toe
- voeg 20ml 0.2N K_2CO_3 -buffer toe aan de methanol/dichloormethaanfractie en schud gedurende 2 minuten
- pipetteer na centrifugeren de dichloormethaanfractie af
- voeg een tweede maal 10ml dichloormethaan toe en schud gedurende 2 minuten
- pipetteer na centrifugeren de dichloormethaan nogmaals af; de dichloormethaanfractie mag telkens verwijderd worden aangezien de kalibratiestandaard enkel opgewerkt wordt voor pentachloorfenol
- de methanol/ K_2CO_3 -bufferfractie wordt gederivatisiseerd voor analyse van pentachloorfenol

6.3 Derivatisering en zuivering van pentachloorfenol

- derivatiseer pentachloorfenol door aan de methanol/ K_2CO_3 -bufferfractie 1ml azijnzuuranhydride toe te voegen
- schud krachtig gedurende 4 min. en laat 10 min. rusten
- extraheer het pentachloorfenolderivaat met 5 ml hexaan; schud krachtig gedurende 4 min.
- laat de waterfase af en was de hexaanfase met enkele ml HPLC-water
- laat de hexaanfase af over een filter gevuld met Na_2SO_4 in een gegradueerde puntproefbuis
- damp in onder een stikstofstroom tot 1 ml
- voeg met een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de ^{13}C -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen ‘doperingsoplossing recoverystandaard’ toe, zodanig dat de concentratie in het eindextract ongeveer 1 $\mu g/g$ zal bedragen

6.4 Zuivering voor benzo(a)pyreen

- damp de dichloormethaanfractie in en zet om naar hexaan
- voer om mogelijke interferenties te elimineren een zuivering uit door adsorptiechromatografie over een gecombineerde kolom met silica en alumina zoals hieronder beschreven

Werkwijze voor zuivering over gecombineerde kolom:

- vul een chromatografische kolom (i.d. 10 mm) met 1 g alumina, 3 g silica en daarboven ca. 1 cm Na₂SO₄
- spoel de kolom met n-hexaan
- breng het ingedampt monsterextract boven op de kolom en elueer met 12 ml n-hexaan, waarmee tegelijkertijd het oorspronkelijk recipiënt wordt nagespoeld; deze prefractie mag verwijderd worden, ze bevat eventueel aanwezige alkanen
- elueer daarna met 20 ml n-hexaan/dichloormethaan (50/50 v/v)
- vang deze fractie op in een erlenmeyer of in een puntproefbuis en damp onder stikstofstroom in tot ca 1 ml.

Werkwijze voor finale concentrering en toevoeging van de recoverystandaard:

- breng het ingedampt monsterextract over in een amberkleurig monsterflesje, waarin vooraf 1 ml toluen als 'keeper' is gebracht; spoel de wanden van de erlenmeyer na met enkele ml dichloormethaan en breng deze over naar het extract; damp het extract uiteindelijk verder in naar een eindvolume van ongeveer 1 ml;
- voeg m.b.v. de daarvoor voorziene injectiespuit een gekende hoeveelheid van de D12-peryleen 'doperingsoplossing recoverystandaard' toe aan het eindextract, zodanig dat de concentratie ca. 1 µg/g bedraagt

6.5 GC-MS analyse

Meting

De beide staalextracten en het extract van de kalibratiestandaard voor pentachloorfenol worden geanalyseerd met GC-MS. Daarbij wordt 1 µl splitless in de gaschromatograaf geïnjecteerd. Alternatieve injectietechnieken zoals *on-column* of *groot-volume injectie* kunnen toegepast worden, eventueel met aanpassing van de concentraties van kalibratiestandaard, recoverystandaard en interne standaarden. De chromatografische scheiding van de componenten wordt in beide gevallen uitgevoerd op een apolaire capillaire kolom met chemisch gebonden fase.

De detectie van de componenten gebeurt met een lage resolutie massaspectrometer. De massaspectrometer wordt ingesteld naar maximale respons voor de ionen 131, 219, 264 en 414 m.b.v. het referentiegas PFTBA.

De opname van het chromatogram gebeurt in SIM:

- Voor de bepaling van benzo(a)pyreen met selectie en registratie van het moleculair ion van het te analyseren benz(a)pyreen, de deuterium-gemerkte interne standaard en de 'recovery'-standaard.
- Voor de bepaling van pentachloorfenol met selectie en registratie van 2 ionen behorende bij de isotoopcluster van het meest intens fragmenten van de acetaat ester

van pentachloorfenol enerzijds en van ^{13}C - pentachloorfenol anderzijds, en met selectie en registratie van 2 ionen behorende bij de isotoopcluster van het moleculaire ion van ^{13}C -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen.

Uit het totale geregistreerde signaal worden specifieke ionchromatogrammen van de te analyseren verbindingen geëxtraheerd.

In bijlage 1 zijn de karakteristieke m/z van de natieve en gemerkte pentachloorfenol en benzo(a)pyreen weergegeven, samen met deze van de gekozen recoverystandaarden.

De typische GC-MS werkvoorwaarden voor de beide analyses zijn weergegeven in bijlage 2. Typische ionchromatogrammen zijn voor de kalibratie-oplossing weergegeven in bijlage 3.

Kalibratie

De kwantitatieve bepaling van pentachloorfenol en benzo(a)pyreen gebeurt volgens de zgn. interne standaard-methode. Hierbij worden de componenten gekwantificeerd t.o.v. hun isotoop-gemerkte analoog.

Minstens in het begin en aan het einde van elke analysereeks, en verder om een welbepaald aantal preparaten (bv. 6), wordt een kalibratie-oplossing geïnjecteerd.

Voor pentachloorfenol wordt van elke verbinding, natief of gemerkt, de piekoppervlakte in het overeenkomstige meest intense ionchromatogram gemeten.

Voor benzo(a)pyreen wordt van elke verbinding, natief of gemerkt, de piekoppervlakte in het chromatogram van het moleculaire ion gemeten.

Relatieve responsfactoren voor elke te bepalen component worden vervolgens bepaald uit de verhouding van de oppervlakten van de natieve componenten en de overeenkomstige interne standaarden (zie 7.1).

Identificatie

De aanwezigheid van natieve pentachloorfenol en benzo(a)pyreen in de monsters wordt bevestigd op basis van de onderstaande gegevens en criteria:

- de registratie van een piek bij de karakteristieke m/z, met piekhoogte groter dan 3 keer de ruishoogte ('peak-to-peak' ruis)
- de retentietijd in monster (RT') t.o.v. kalibratie-oplossing (RT), waarbij een maximale afwijking van 5 sec, vermeerderd met de waargenomen verschuiving voor de overeenkomstige interne standaard, wordt gehanteerd $[\text{RT} + \Delta\text{RT}(\text{IS}) - 5 \text{ sec} \leq \text{RT}' \leq \text{RT} + \Delta\text{RT}(\text{IS}) + 5 \text{ sec}]$

Van de geïdentificeerde pieken wordt de oppervlakte of alternatief de piekhoogte bepaald.

Kwantificering

Voor de monsterextracten worden de ionchromatogrammen geregistreerd op identieke wijze als hierboven beschreven voor de standaardoplossingen.

Van de geïdentificeerde pentachloorfenol wordt de piekoppervlakte behorende bij het meest intense ion berekend.

Van de geïdentificeerde benzo(a)pyreen wordt de piekoppervlakte behorende bij het karakteristieke ion berekend.

Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de relatieve responsfactoren bepaald voor de kalibratiestandaard worden de gehalten van de verschillende verbindingen in het monster berekend (zie 7.2).

De terugvindingen van de inwendige standaarden worden berekend aan de hand van hun relatieve responsfactor t.o.v. de recoverystandaard (zie 7.3).

7 BEREKENINGEN

7.1 Relatieve responsfactoren

Op basis van de geïntegreerde piekoppervlakken van pentachloorfenol, benzo(a)pyreen en de inwendige standaarden in de respectievelijke ionchromatogrammen van de kalibratiestandaard wordt voor elke natieve component de relatieve responsfactor (RRF) met behulp van onderstaande formule berekend.

$$RRF_x = \frac{A_x}{C_x} \cdot \frac{C_{IS}}{A_{IS}}$$

met

- A_x = piekoppervlakte van de component x in de kalibratiestandaard
- C_x = hoeveelheid van de component x gedopeerd in de kalibratiestandaard (µg)
- C_{IS} = hoeveelheid van de inwendige standaard gedopeerd in de kalibratiestandaard (µg)
- A_{IS} = piekoppervlakte van de inwendige standaard in de kalibratiestandaard

7.2 Gehalte van de natieve componenten in het monster

Gebruik makend van de geïntegreerde piekoppervlakken van de component en de inwendige standaard in de resp. ionchromatogrammen van het monster en rekening houdend met de relatieve responsfactor van de beschouwde component, kan de concentratie van de component in het houtstaal, uitgedrukt in mg/kg ds, als volgt berekend worden :

$$C_x = \frac{1}{RRF_x} \cdot \frac{A_x}{A_{IS}} \cdot \frac{g_{IS}}{G} \cdot \frac{1}{1000}$$

met

- RRF_x = relatieve responsfactor van component x
- A_x = piekoppervlakte van de component in het monster
- A_{IS} = piekoppervlakte van de inwendige standaard in het monster
- g_{IS} = toegevoegde hoeveelheid inwendige standaard aan het staal (ng)
- G = afgewogen hoeveelheid monster (in g d.s), waaraan de inwendige standaard toegevoegd werd

7.3 Recuperatierendement van de interne standaarden

De terugvinding van een interne standaard in een staalextract wordt berekend uit de geïntegreerde piekoppervlakken van de interne standaard en 'recovery'-standaard in de respectievelijke ionchromatogrammen, aan de hand van de relatieve responsfactor van de beschouwde interne standaard :

$$R_{IS} = \frac{1}{RRF_{IS}} \cdot \frac{A_{IS}}{A_{RS}} \cdot \frac{g_{RS}}{g_{IS}} \cdot 100$$

met

R_{IS}	=	terugvinding van interne standaard x in het extract (%)
RRF_{IS}	=	relatieve responsfactor van interne standaard t.o.v. de recoverystandaard
A_{IS}	=	piekoppervlakte van interne standaard x in het extract
A_{RS}	=	piekoppervlakte van de recoverystandaard in het extract
g_{RS}	=	toegevoegde hoeveelheid recoverystandaard aan het extract (ng)
g_{IS}	=	toegevoegde hoeveelheid interne-standaard aan het extract (ng)

7.4 Aantoonbaarheidsgrenzen voor de niet-gedetecteerde componenten in het monster

De laagst aantoonbare concentratie die voor de verbindingen in een monster kan gemeten worden is afhankelijk van de gevoeligheid van de detector, de aard van de matrix, de hoeveelheid monster die in behandeling genomen werd, het extractierendement, de efficiëntie van de monsterzuivering, de kwaliteit van de gebruikte reagentia, enz.. Voor de niet-gedetecteerde verbindingen worden "<"-waarden gerapporteerd overeenkomend met of groter dan de aantoonbaarheidsgrenzen. De aantoonbaarheidsgrenzen dienen kleiner te zijn dan de gevraagde rapporteergrenzen.

Een inschatting van de laagst detecteerbare concentratie voor de fenolen in het monster kan gebeuren aan de hand van de ruisgrootte en de piekhoogte van de inwendige standaard.

$$AG_x = 3 \cdot \frac{1}{RRF_x} \cdot \frac{RG_x}{PH_{IS}} \cdot \frac{g_{IS}}{G} \cdot \frac{1}{1000}$$

Hierbij zijn, naast de hierboven reeds gespecificeerde parameters :

RG_x	=	de "peak-to-peak" ruisgrootte in het retentietijdsgebied van de component x
PH_{IS}	=	de hoogte van de piek van de overeenkomstige inwendige standaard

Opmerking: bij de berekening van de aantoonbaarheidsgrenzen wordt gebruik gemaakt van piekhoogten i.p.v. piekoppervlakten, ook al zijn de RRF_x gedefinieerd op basis van piekoppervlakten; aangezien aantoonbaarheidsgrenzen in wezen altijd maar schattingen zijn wordt deze benadering aanvaardbaar geacht.

8 KWALITEITSPARAMETERS

8.1 Responslineariteit

Pentachloorfenol

Het lineaire bereik van de detectorrespons wordt geverifieerd door derivatisering van verschillende standaarden met wisselende hoeveelheden natieve pentachloorfenol en een constante hoeveelheid inwendige standaard. De standaardreeks wordt aangemaakt door verschillende hoeveelheden van de ‘doperingsoplossing kalibratiestandaard’ toe te voegen aan een mengsel van 10ml methanol en 10ml dichloormethaan. De oplossingen worden na extractie met 0.2N K₂CO₃-buffer gederiviseerd zoals beschreven in 6.2.

Benzo(a)pyreen

Uitgaande van tenminste 5 standaard-werkoplossingen met een vaste concentratie aan interne standaard en elk een verschillende concentratie aan benzo(a)pyreen, startend van ongeveer tienmaal de minimum detecteerbare hoeveelheid en reikend over minimaal 2 decades, wordt periodiek de lineariteit van de MS detectorrespons gecontroleerd.

Bij uitzetten van de verhouding $(A_x \cdot C_{IS}) / (A_{IS} \cdot C_x)$, met A_x de piekoppervlakte behorende bij de concentratie C_x van de natieve component en A_{IS} de piekoppervlakte behorende bij de concentratie C_{IS} van de inwendige standaard, i.f.v. C_x dient een rechte bekomen te worden, waarbij aan de lineariteit wordt voldaan indien de afwijking t.o.v. de gemiddelde waarde maximaal 15 % bedraagt.

Opm.: stelt men bij de monsteranalyse een overschrijding van de bovenste lineaire grens vast, d.i. de hoogste geregistreerde oppervlakte in het lineaire gebied, dan moet de analyse hernomen worden startend van een met hexaan resp. tolueen verdunde hoeveelheid monsterextract, voor zover het signaal van de inwendige standaarden nog voldoende intens is, of startend van een geringere hoeveelheid monster.

8.2 Relatieve responsfactoren

Binnen eenzelfde analysereeks mogen de relatieve responsfactoren bekomen voor twee opeenvolgende injecties van de kalibratiestandaard (met tussentijdse analyse van monsterpreparaten) voor pentachloorfenol niet meer dan 20 % van mekaar afwijken. Voor benzo(a)pyreen ligt dit percentage op 15%.

8.3 Blanco

Bij elke analysereeks wordt tenminste één procedureblanco bepaald. Hierbij wordt de volledige analyseprocedure gevolgd zonder intake van monster. Het geregistreerde chromatogram dient vrij te zijn van interfererende pieken die groter zijn dan 10% van de pieken geregistreerd voor de monsters in de analysereeks. Voor meetwaarden die kleiner zijn dan 5 maal de gevraagde rapporteergrens mogen de interfererende pieken niet groter zijn dan de helft van de gevraagde rapporteergrens.

8.4 Minimum detecteerbare hoeveelheden (MDH)

Aan de hand van het chromatogram van de kalibratiestandaard kan voor elke verbinding de minimum detecteerbare hoeveelheid, in pg, berekend worden :

$$MDH_x = 3 \cdot \frac{RG_x}{PH_x} \cdot g_x$$

met

RG_x	=	de <i>peak-to-peak</i> ruisgrootte aan de voet van de chromatogrampiek van component x
PH_x	=	de hoogte van de piek van component x
g_x	=	de hoeveelheid geïnjecteerde component x in pg

De minimum detecteerbare hoeveelheid moet van die aard zijn dat zonder problemen de gevraagde rapporteergrens kan gehaald worden.

8.5 Recuperatierendement

Verantwoorde kwantificering is slechts dan toegelaten indien het recuperatierendement van de inwendige standaard minstens 50% bedraagt.

9 RAPPORTAGE

Vermeld in het analyseverslag het gehalte van de gedetecteerde verbindingen in mg/kg ds. Geef voor de niet gedetecteerde verbindingen de waargenomen aantoonbaarheidsgrenzen op ofwel monstertype afhankelijke rapportagegrenzen. Indien door matrixeffecten de terugvinding van de interne standaarden niet voldoet aan de gestelde eis dan moet dit in het verslag vermeld worden.

10 VOORBEELD VAN EEN ANALYSEGANG

1. Pentachloorfenol:

Bij elke ernstige instrumentele ingreep (bijv. reiniging van de detector) of op regelmatige basis:

Injecteer standaard-werkoplossingen van verschillende concentratie
Controleer de lineariteit en bepaal lineair bereik $\leq 15\%$?

Per analysereeks:

Injecteer de kalibratiestandaard bepaal voor PCP de RRF(i)

Injecteer de solventblanco

Injecteer de procedureblanco

Injecteer monsterpreparaten (max. 10)

Injecteer de kalibratiestandaard en bepaal voor PCP de RRF(i+1)	
$0.8 \leq \text{RRF}(i)/\text{RRF}(i+1) \leq 1.2$?	
Bepaal de piekoppervlakten voor de monsterpreparaten	
verifieer t.o.v. procedureblanco	
verifieer m.b.t. lineariteit	binnen lineair gebied ?
verifieer de recuperatierendementen voor de IS	R_{IS} > 50 % ?
Bereken de gehalten voor het monster	

2. Benzo(a)pyreen

Bij elke ernstige instrumentele ingreep (bijv. reiniging van de detector):

Injecteer min. 5 standaard-werkoplossingen van verschillende concentratie
 Controleer de lineariteit en bepaal lineair bereik $\leq 15\%$?

Per analysereeks (sequentie met minimaal aantal te injecteren kalibratie-oplossingen):

Injecteer kalibratiestandaard en bepaal voor benzo(a)pyreen de RRF(i)

Injecteer solventblanco

Injecteer procedureblanco

Injecteer monsterpreparaten (max. 4)

Injecteer kalibratiestandaard en bepaal voor benzo(a)pyreen de RRF(i+1)
 $0.85 \leq \text{RRF}(i)/\text{RRF}(i+1) \leq 1.15$?

Bepaal de piekoppervlakten voor de monsterpreparaten
 verifieer t.o.v. procedureblanco
 verifieer m.b.t. lineariteit **binnen lineair gebied ?**
 verifieer de recuperatierendementen voor de IS **R_{IS} > 50 % ?**

Bereken de gehalten voor het monster

11 METHODEKARAKTERISTIEKEN

In de onderstaande tabel zijn de prestatiekenmerken van de methode weergegeven, bepaald aan de hand van reële stalen en gecertificeerd materiaal. Hierin zijn *RSD* de intralaboratoriumreproduceerbaarheid, *rsd* de herhaalbaarheid en *AG* de aantoonbaarheidsgrens.

PCP

<u>staalnr</u>	<u>RSD</u>	<u>rsd</u>	<u>juistheid</u>	<u>meetonzekerh</u>	<u>AG</u>
BCR 683	14%	---	92%	37%	---
Hout 1	7%	2%	---	---	5 µg/kg
Hout 2	10%	8%	---	---	6 µg/kg

BaP

<u>staalnr</u>	<u>RSD</u>	<u>rsd</u>	<u>juistheid</u>	<u>meetonzekerh</u>	<u>AG</u>
BCR 683	5%	---	80%	31%	---
Hout 1	5%	3%	---	---	4 µg/kg
Hout 2	4%	4%	---	---	6 µg/kg

12 REFERENTIES

- EN 12673 *Water Quality – Gas chromatographic determination of some selected chlorophenols in water.*
- ISO 8165 *Water Quality - Determination of selected monovalent phenols.*