

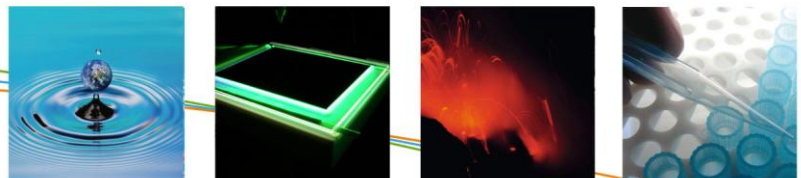
EINDRAPPORT

# BEPALING VAN SN EN TI IN AFVALWATER

C. Vanhoof, W. Brusten, K. Duysens, K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van LNE afdeling Water  
2010/MANT/R/004

Januari 2010



**VITO NV**

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

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)  
Bank 435-4508191-02 KBC (Brussel)  
BE32 4354 5081 9102 (IBAN) KREDBEBB (BIC)



Alle rechten, waaronder het auteursrecht, op de informatie vermeld in dit document berusten bij de Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek NV ("VITO"), Boeretang 200, BE-2400 Mol, RPR Turnhout BTW BE 0244.195.916. De informatie zoals verstrekt in dit document is vertrouwelijke informatie van VITO. Zonder de voorafgaande schriftelijke toestemming van VITO mag dit document niet worden gereproduceerd of verspreid worden noch geheel of gedeeltelijk gebruikt worden voor het instellen van claims, voor het voeren van gerechtelijke procedures, voor reclame of antireclame en ten behoeve van werving in meer algemene zin aangewend worden

## **SAMENVATTING**

Op dit moment wordt voor de bepaling van het totaal gehalte aan zware metalen in afvalwater een aqua regia destructiemethode ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ ) als aanbevolen referentiemethode vooropgesteld. Op basis van afwijkende resultaten vastgesteld door LNE inspectie alsook op basis van meldingen door de erkende laboratoria (zie verslagen werkgroep water LNE van 28/05 en 23/10/2008) wordt bevestigd dat voor de bepaling van het totaal titanium (en tin) gehalte onvolledige rendementen worden bekomen met deze referentiemeetmethode.

Een destructieprocedure werd op punt gesteld voor de simultane destructie van Sn en Ti in water. De experimenten hebben aangetoond dat de destructie afgeleid van ISO 11885 Annex A.2 kan toegepast worden om beide elementen kwantitatief te bepalen. Richtlijnen voor het uitvoeren van deze destructieprocedure werden opgenomen in WAC/III/B/002 en een proefronde met de erkende laboratoria werd georganiseerd om de methode te implementeren binnen hun laboratorium.

De resultaten van de proefronde toonden aan dat de destructie met  $\text{H}_2\text{SO}_4$  toelaat om moeilijk oplosbare tin en titaan verbindingen kwantitatief te bepalen. De richtlijnen zoals beschreven en annex van de WAC/III/B/002 kunnen toegepast worden. Het toevoegen van een interne standaard bij de destructie strekt tot aanbeveling om het destructieproces op te volgen.

## INHOUD

<b>Samenvatting</b>	<b>I</b>
<b>Inhoud</b>	<b>II</b>
<b>Lijst van tabellen</b>	<b>IV</b>
<b>Lijst van figuren</b>	<b>V</b>
<b>Hoofdstuk 1 Inleiding</b>	<b>1</b>
<b>Hoofdstuk 2 Bepaling van titaan in afvalwater</b>	<b>2</b>
2.1 Inleiding	2
2.2 Bepaling van Ti in afvalwater volgens annex A.2 van ISO 11885	4
2.3 Besluit – Ti in afvalwater	6
<b>Hoofdstuk 3 Bepaling van tin in afvalwater</b>	<b>8</b>
3.1 Inleiding	8
3.2 Conservering van Sn in afvalwater	8
3.3 Destructie van afvalwaters voor de bepaling van Sn	10
3.3.1 Destructie met aqua regia van SnO <sub>2</sub> oplossingen	10
3.3.2 Destructie gebaseerd op ISO 11885 Annex A	10
3.4 Besluit – Sn in afvalwater	11
<b>Hoofdstuk 4 Bepaling van tin en titaan in afvalwater</b>	<b>13</b>
4.1 Inleiding	13
4.2 Validatie van de destructiemethode voor de bepaling van Sn en Ti in afvalwater	13
4.3 Besluit	14
<b>Hoofdstuk 5 Proefronde voor de bepaling van tin en titaan in afvalwater</b>	<b>15</b>
5.1 Organisatie proefronde	15
5.2 Aanmaak ringtestmonsters	16
5.3 Resultaten proefronde	17
5.4 Opmerkingen laboratoria	20
5.5 Besluit proefronde	21
<b>Hoofdstuk 6 Algemeen besluit</b>	<b>22</b>

---

<b>Bijlage 1: WAC/III/B/002 Bijlage E Speciale ontsluitingsmethoden (dd. oktober 2009)</b>	<b>1</b>
<b>E.1 Bepaling van Titanium</b>	<b>1</b>
E.1.1 Ontsluiting conform ISO 11885:2007 Annex A.2	1
E.1.2 Gesloten destructiemethode met zoutzuur, salpeterzuur, waterstoffluoride en boorzuur (afgeleid van CMA 2/II/A.3)	1
E.1.3 Methode AFV 20	2
<b>E.2 Bepaling van arseen</b>	<b>3</b>
<b>E.3 Bepaling van tin</b>	<b>3</b>

## **LIJST VAN TABELLEN**

Tabel 1	Overzicht van het titanium gehalte gemeten in de procedureblanco's.....	5
Tabel 2	Resultaten van de onafhankelijke kwaliteitscontrole 100 µg/l Ti. ....	5
Tabel 3	Terugvindingsexperiment op verschillende TiO <sub>2</sub> verbindingen.....	6
Tabel 4	Terugvindingsgraad Sn na destructie met H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	11
Tabel 5	Terugvindingsrendementen voor de destructie van Ti en Sn in water .....	14
Tabel 6	Concentraties van monsters M1 en M2 .....	16
Tabel 7	Resultaten voor Sn en Ti van het niet gedestrueerde controlemonster QC1 ....	17
Tabel 8	Resultaten voor Sn en Ti van het gedestrueerde controlemonster QC2 .....	18
Tabel 9	Resultaten voor Sn en Ti van het gedestrueerde monster M1 .....	19
Tabel 10	Resultaten voor Sn en Ti van het gedestrueerde monster M2 .....	20

---

**LIJST VAN FIGUREN**

Figuur 1 TiO <sub>2</sub> poeder, destructieopstelling, destructiebuis met resp. 1,5 en 12 mg TiO <sub>2</sub>	5
Figuur 2 Schematische weergave van de conserveringstesten .....	9
Figuur 3 Rendementen van SnO <sub>2</sub> -oplossing na filtratie en na aqua regia destructie....	10
Figuur 4 Rendementen voor Sn en Ti van het niet gedestrueerde controlemonster QC1 .....	17
Figuur 5 Rendementen voor Sn en Ti van het gedestrueerde controlemonster QC2 ....	18
Figuur 6 Rendementen voor Sn en Ti van het gedestrueerde monster M1 .....	19
Figuur 7 Rendementen voor Sn en Ti van het gedestrueerde monster M1 .....	20





## **HOOFDSTUK 1      INLEIDING**

---

Op dit moment wordt voor de bepaling van het totaal gehalte aan zware metalen in afvalwater een aqua regia destructiemethode ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ ) als aanbevolen referentiemethode vooropgesteld. Op basis van afwijkende resultaten vastgesteld door LNE inspectie alsook op basis van meldingen door de erkende laboratoria (zie verslagen werkgroep water LNE van 28/05 en 23/10/2008) wordt bevestigd dat voor de bepaling van het totaal titanium (en tin) gehalte onvolledige rendementen worden bekomen met deze referentiemeetmethode.

In de herziene versie van ISO 11885 van 2007 betreffende de bepaling van elementen met ICP-AES wordt in annex van deze procedure voor de bepaling van titanium en tin een speciale ontsluitingsprocedure voorzien.

In deze studie zal de methodiek voor het destrueren van afvalmonsters voor de bepaling van Ti en Sn in afvalwater binnen het Vito laboratorium verder worden onderzocht.

Bijkomend is het de bedoeling deze procedure in een beperkte proefronde met erkende laboratoria te evalueren teneinde een bijkomende richtlijn te formuleren voor de bepaling van het totaal titanium en tin gehalte in (afval)water. Deze richtlijn zal worden opgenomen in het compendium voor wateranalysen (WAC).

## HOOFDSTUK 2      BEPALING VAN TITAAN IN AFVALWATER

---

### 2.1 Inleiding

Voor de bepaling van Ti in afvalwater zijn momenteel een aantal speciale ontsluitingsmethoden opgenomen in annex E van de WAC procedure WAC/III/B/002 *Ontsluiting voor de bepaling van geselecteerde elementen in water – Aqua regia ontsluiting*. Volgende is hierin beschreven:

De kritische factoren bij de accurate bepaling van titaandioxide ( $\text{TiO}_2$ ) in afvalwater zijn zowel de **voorbereiding** (opschudden en homogeniseren) als het gebruikte **destructiereagens** (type zuur). Voor de bepaling van het totaal gehalte titaan in afvalwater worden volgende methoden aanbevolen :

#### E.1.1 Ontsluiting conform ISO/DIS 11885 Annex A.2

#### E.1.2 Gesloten destructiemethode met zoutzuur, salpeterzuur, waterstoffluoride en boorzuur (afgeleid van CMA 2/II/A.3)

Deze methode is de referentiemethode voor de bepaling van het "totale metaalgehalte" in slib, bodem, vliegias, korrelas, afvalstoffen, metaalslakken, van met stof -en vliegias beladen filters. Zowel de metalen die organisch als anorganisch gebonden zijn worden hierbij vrijgezet. De aanwezige metalen worden omgezet in de oplosbare zouten zodat ze aansluitend kunnen gemeten worden met het inductief gekoppeld plasma atoom emissie spectrometrie (ICP-AES), vlam atomaire absorptie spectrometrie (AAS-vlam), atomaire fluorescentie spectrometrie of andere alternatieve meetmethoden.

**Homogeniseer** het monster door opschudden. Breng het monster in zijn geheel over in een beker. Voeg een magneet toe en plaats het geheel op een magnetische roerder. Breng onder **stevig roeren** 20ml monster volumetrisch met automatische pipet van 5 ml in een teflon ontsluitingsrecipiënt.

Het monster wordt **uitgedampt**. Voeg daarna 6 ml HCl suprapur, 2 ml  $\text{HNO}_3$  subboiled en 4 ml HF suprapur toe aan de monsters en sluit de recipiënten af. Plaats recipiënten in de microgolfoven en start onderstaand ontsluitingsprogramma:

<b>STAP 1</b>	
6 ml HCl, 2 ml $\text{HNO}_3$ en 4 ml HF	
Tijd (min)	Vermogen (W)
2	250
2	0
5	250
5	400
5	500

Nadat het programma beëindigd is laat men de recipiënten voldoende afkoelen door ze in de met water gevulde gootsteen te plaatsen. Open dan voorzichtig de recipiënten gebruikmakend van de momentsleutel en laat eventuele gassen voorzichtig ontsnappen. Voeg vervolgens 44 ml van de 4 % m/v boorzuoroplossing toe en sluit de recipiënten terug af. Plaats de recipiënten met hun beschermingsmantels in de carrousel op het nummer zoals in het ontsluitingsboekje staat vermeld. Plaats de carrousel in de microgolfoven. Verwarm de monsters nogmaals door ze gedurende 3 minuten bij 300 Watt in microgolfoven te plaatsen.

<b>STAP 2</b>	
<b>44 ml 4 % (m/v) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	
Tijd (min)	Vermogen (W)
3	300

Nadat het programma beëindigd is laat men de recipiënten voldoende afkoelen door ze in de met water gevulde gootsteen te plaatsen. Open dan voorzichtig de recipiënten gebruikmakend van de momentsleutel en laat eventuele gassen voorzichtig ontsnappen. Spoel vervolgens het deksel af in de recipiënt. Daarna worden de monsters gefiltreerd over een 0.45 µm membraamfilter. Het filtraat wordt opgevangen in een plastic kolfje van 100 ml. Deze handeling dient kwantitatief te gebeuren zodat we geen verliezen hebben aan materiaal. Spoel de inhoud van de recipiënten na over de membraamfilter met een weinig Milli-Q 185. Leng kolfje aan tot de maatstreep. De eindconcentratie aan zoutzuur, salpeterzuur, waterstoffluoride en boorzuur moet minimaal 6% v/v, 2% v/v, 4% v/v en 44% v/v ( van 4% m/v boorzuoroplossing ) bedragen.

### E.1.3. Methode AFV 20

Homogeniseer het staal door krachtig schudden. Giet ± 400 ml over in een beker van 600 ml. Plaats op een magnetische roerder en pipetteer, onder matig roeren, 100 ml staal. Breng over in de destructiekolf. Voeg een 6-tal glazen pareltjes toe. De kolf wordt onder een hoek van 45° in de statief geklemd, ongeveer 10 cm boven de bunsenbrander. Voeg 12 ml geconcentreerd H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (met dispenser) toe, meng voorzichtig en verwarm tot heldere oplossing. Hierbij ontwijken witte nevels van SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub>. Laat afkoelen tot kamertemperatuur. Leng aan met demi-water en filtreer af op een witbandfilter waarbij men het filtraat opvangt in maatkolfje van 250 ml. Was met lichtjes opgewarmd H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 %. Koel de maatkolf, leng aan en homogeniseer.

De ontsluitingsmethode met HF:HNO<sub>3</sub>:HCl en de methode AFV 20 werden reeds in het kader van een voorgaand onderzoek geëvalueerd en getoetst naar inzetbaarheid. Op basis van deze resultaten werden de methoden weerhouden in het compendium.

In annex A.2 van de recentste versie (2007) van ISO 11885 *Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)* is een speciale ontsluitingsmethode opgenomen voor de bepaling van totaalgehalten van Ti in water.

Volgende procedure is opgenomen in annex A.2 van ISO 11885:

- Voeg aan 100 ml gehomogeniseerd monster 2 g ammonium sulfaat en 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> toe.
- Verwarm al roerend, tot witte dampen worden gevormd. Deze procedure kan worden uitgevoerd in een geschikt open microgolf systeem of in een beker op een verwarmplaat.

- Indien de destructie onvolledig is, herhaal de procedure. De destructie wordt als onvolledig beschouwd als de oplossing niet volledig helder is en nog deeltjes bevat.
- Los het residu op in water en leng aan met water tot 100 ml

Deze laatste methode zoals beschreven in ISO 11885 werd binnen het Vito laboratorium verder onderzocht.

### **2.2 Bepaling van Ti in afvalwater volgens annex A.2 van ISO 11885**

In de beschreven methode zijn geen specifieke destructietemperaturen en -tijden opgenomen. In het Vito laboratorium werd de methode bijgevolg verder uitgewerkt en volgende methodiek resulteerde in reproduceerbare resultaten en maximale rendementen bij de bepaling van het Ti gehalte van enkele titaniumdioxide verbindingen.

50 ml gehomogeniseerd monster werd nauwkeurig in een glazen destructiebuis afgewogen. Vervolgens werd 2 g ammoniumsulfaat Pro analyse, 3 ml zwavelzuur Pro analyse en een aantal kookpareltjes toegevoegd. Er werd ook 500 µl 1000 mg/l Indium toegevoegd om na te gaan of er verliezen optreden tijdens de destructie. De glazen destructiebuizen werden in een verwarmingsblok geplaatst en naar 250°C gebracht. Deze temperatuur werd vervolgens 1 uur aangehouden. Op het einde van deze verwarmingstijd kan men witte dampen van het zwavelzuur waarnemen. Vervolgens werd opnieuw 2 g ammoniumsulfaat Pro analyse en 3 ml zwavelzuur Pro analyse toegevoegd. De temperatuur werd verhoogd naar 300°C en werd gedurende opnieuw 1 uur aangehouden. Tenslotte werd er nog een laatste keer 2 g ammoniumsulfaat Pro analyse Merck en 3 ml zwavelzuur Pro Analyse Merck toegevoegd en gedurende 1 uur verwarmd op 300°C. Na deze laatste stap moet de oplossing helder zijn. Indien dit niet het geval is moet er minder volume monster worden afgewogen. Het resterende volume tot 50 ml werd vervolgens aangevuld met ultrapuur water.

Na afkoelen van de destructiebuizen werd de inhoud kwantitatief overgebracht in een kolfje van 100 ml en aangelengd tot de maatstreep met ultrapuur water.

Bij elke serie van destructies werd een procedureblanco uitgevoerd. Deze blanco doorliep dezelfde procedure als de monsters. De hoeveelheid monster werd vervangen door ultrapuur water. Deze blanco bepaling geeft de mogelijkheid om te corrigeren voor de metaal-ion bijdrage van de gebruikte zuren, recipiënten, reagentia enz.

De opstelling is weergegeven in Figuur 1.

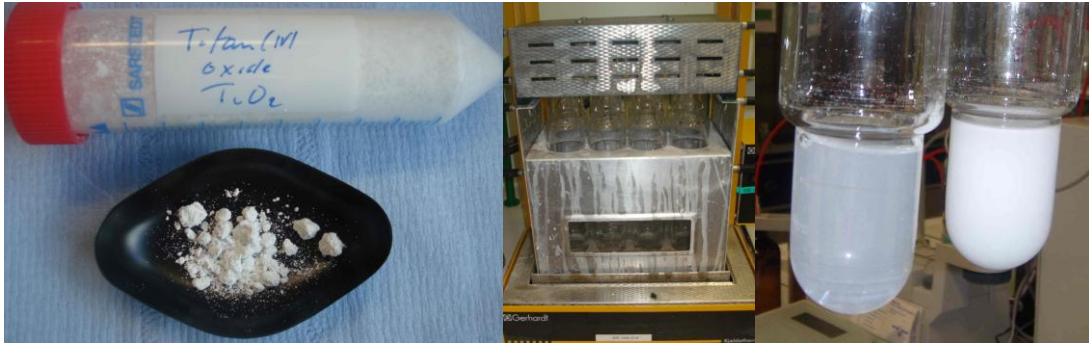
Alle destructie-oplossingen werden twee keer verdund om zo tot een eindconcentratie van +/- 5% zwavelzuur (Pro analyse) te komen. Vervolgens werden deze verdunningen gemeten met ICP-AES op drie verschillende golflengten voor Titanium: Ti 334.941 nm, Ti 336.121 nm en Ti 337.280 nm.

Voor de meting van de betrokken gedestruëerde monsters werd de ICP-AES geijkt tot 2500 µg/l voor Titanium. Indium werd geijkt tot 5000 µg/l. De zuur concentratie in de standaarden werd aangepast aan die van de monsters.

De ijkcurve werd voor Titanium gecontroleerd met een onafhankelijke kwaliteitscontrole van 100 µg/l. De curve werd goed bevonden indien deze kwaliteitscontrole niet meer dan 10% afweek van de theoretisch verwachte concentratie. Voor Indium werd er gecontroleerd op 2500 µg/l met ook hier een toegestane afwijking van 10%. De hoogste ijkstandaard werd op het einde van een meetreeks hermeten als driftcontrole. Deze driftcontrole mag niet meer dan 10% afwijken van de theoretische waarde. De terugvinding van Indium ter controle van het ontsluitingsrendement mag maximaal 15% afwijken van de theoretische waarde.

Rhodium werd on-line toegevoegd als interne standaard om matrixeffecten te ondervangen. Indien nodig, kunnen de resultaten worden gecorrigeerd voor deze interne standaard.

Alle resultaten zijn gemeten op Ti 334.941 nm, de andere twee golflengten bevestigden deze voorkeursgolflengte.



Figuur 1 TiO<sub>2</sub> poeder, destructieopstelling, destructiebuis met resp. 1,5 en 12 mg TiO<sub>2</sub>

In Tabel 1 zijn de resultaten van de procedureblanco weergegeven. Er werden geen specifieke problemen vastgesteld.

Tabel 1 Overzicht van het titanium gehalte gemeten in de procedureblanco's

Monsternummer	Ti (µg/l) 334.941 Axiaal
22030204/1/A	1.0
22030206/1/A	1.8
22030211/1/A	0.78
22030214/1/A	0.25
22030216/1/A	1.61
22030221/1/A	0.15
22090003/1/A	0.04
22090005/1/A	0.15
22090007/1/A	0.41
22090012/1/A	-0.40
AVERAGE	0.59
STDEV	0.72

De resultaten van de onafhankelijk kwaliteitscontrole van 100 µg/l resulteerde in een rendement van 98.5% (zie Tabel 2)

Tabel 2 Resultaten van de onafhankelijke kwaliteitscontrole 100 µg/l Ti.

element	<X> µg/l	S µg/l	CV% %	Rendement %	n
Ti	98.5	2.3	2.3	98.5	12

Voor de validatie van de destructiemethode werden een aantal titaniumdioxide verbindingen met een gekende concentratie gedestruueerd volgens bovenstaande methode. Het mineraal rutiel is een titanium-oxide met de chemische formule TiO<sub>2</sub>. Het

is de meest algemene vorm van titaniumoxide. Er komen daarnaast nog twee andere vormen van  $TiO_2$  voor: anatasa en brookiet. Van de verschillende verbindingen werd steeds een monster aangemaakt in een concentratiegebied van  $\pm 1.5$  mg  $TiO_2$  en  $\pm 12$  mg  $TiO_2$ . De terugvindingsgraad, weergegeven in Tabel 3, variëren tussen 91% en 109%.

Tabel 3 Terugvindingsexperiment op verschillende  $TiO_2$  verbindingen

Monster	omschrijving	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Rendement
		afgewogen	gemeten	
		mg	mg	%
20085160/1	Rutiel Titaniumdioxide 1	1.54	1.50	97
20085161/1	Rutiel Titaniumdioxide 2	12.6	11.4	91
20085162/1	Anatase Titaniumdioxide 1	2.06	2.22	108
20085163/1	Anatase Titaniumdioxide 2	12.12	13.26	109
20085164/1	BIO Titaniumdioxide 1	1.35	1.42	105
20085165/1	BIO Titaniumdioxide 2	13.07	13.93	107
QCTiO2R	Rutiel Titaniumdioxide	2.10	1.93	92
20085166/1	Blanco	/	0.010	/

Deze methodiek werd binnen het Vito laboratorium toegepast op een reeks reële afvalwaters (aangezuurd met 2% HCl na bemonstering), afkomstig van verschillende industriële sectoren. Er werden geen specifieke problemen vastgesteld.

## 2.3 Besluit – Ti in afvalwater

De uitgevoerde experimenten toonden aan dat de toegepaste methodiek resulteert in maximale terugvinding van de verschillende  $TiO_2$  verbindingen. Bijgevolg werd in de WAC methode WAC/III/B/002 de bestaande destructiemethoden in annex E uitgebreid met volgende richtlijnen:

### E.1.1 Ontsluiting conform ISO 11885:2007 Annex A.2

De methode zoals beschreven in deze annex is van toepassing met volgende aanvullingen:

- Voor de destructie van Ti kan gebruik gemaakt worden van de Kjeldahl-destructieblok.
- Breng 100 ml (afval)water in de destructiebuis en voeg 2 g ammoniumsulfaat Pro analyse, 3 ml  $H_2SO_4$  Pro analyse en een aantal groffe kookpareltjes toe. Eventueel kan een interne standaard worden toegevoegd.
- De destructiebuizen worden in de destructieblok geplaatst en naar 250°C gebracht. Deze temperatuur wordt vervolgens  $\pm 1$  uur aangehouden (tot water is ingedampt). Op het einde van de verwarmingstijd kan men witte dampen van  $H_2SO_4$  waarnemen.
- Vervolgens voegt men opnieuw 2 g ammoniumsulfaat Pro analyse en 3 ml  $H_2SO_4$  Pro analyse toe. De temperatuur wordt verhoogd naar 300°C en gedurende 1 uur aangehouden.
- Indien de oplossing nog niet helder is, voegt men nogmaals 2 g ammoniumsulfaat Pro analyse en 3 ml  $H_2SO_4$  Pro analyse toe. De oplossing wordt gedurende 1 uur verwarmd bij 300°C.
- Na deze laatste stap moet de oplossing helder zijn. Indien dit niet het geval is, moet een kleinere hoeveelheid monster worden afgewogen.

- Het resterende volume wordt aangelengd tot 50 ml met ultrapuur water.
- Na afkoelen van de destructiebuizen wordt de inhoud kwantitatief overgebracht in een maatkolf van 100 ml en aangelengd tot de maatstreep met ultrapuur water.
- Bij elke serie van destructies wordt een procedureblanco uitgevoerd.

## HOOFDSTUK 3      BEPALING VAN TIN IN AFVALWATER

---

### 3.1 Inleiding

In water kunnen tinverbindingen voorkomen als  $\text{Sn}^{2+}$  of  $\text{Sn}^{4+}$ . Verschillende verbindingen kunnen voorkomen waarvan  $\text{SnO}_2$  de moeilijkst oplosbare verbinding is.

Bij de bepaling van Sn in afvalwater zijn volgende vragen van toepassing:

- Is een conservering met HCl (tot pH 1-2) zoals beschreven in ISO 5667-3 noodzakelijk?
- Welke destructiemethode dient te worden toegepast om Sn in afvalwater kwantitatief te kunnen bepalen?
  - o Volstaat een aqua regia destructie?
  - o Is een destructie conform ISO 11885:2007 Annex A.1 nodig?

In annex A.1 van de recentste versie (2007) van ISO 11885 *Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)* is een speciale ontsluitingsmethode opgenomen voor de bepaling van totaalgehalten van Sn in water.

Volgende procedure is opgenomen in annex A.1 van ISO 11885:

- Voeg aan 100 ml gehomogeniseerd monster 1 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en 1 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  toe.
- Verwarm tot witte dampen worden gevormd. Deze procedure kan worden uitgevoerd in een geschikt open microgolf systeem of in een beker op een verwarmplaat.
- Indien de destructie onvolledig is, voeg na afkoelen een kleine hoeveelheid  $\text{H}_2\text{O}$  en 1 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  toe en herhaal de procedure. De destructie wordt als onvolledig beschouwd als de oplossing niet volledig helder is en nog deeltjes bevat.
- Los het residu op in HCl, en leng aan met water tot 100 ml

### 3.2 Conservering van Sn in afvalwater

Een aantal experimenten werden uitgevoerd waarbij verschillende conserveringszuren werden geëvalueerd. Volgende conserveringen werden uitgetest:

- 2%  $\text{HNO}_3$
- 2% HCl
- 2%  $\text{HNO}_3$ +1% HCl
- 0.2% HCl (geen additionele toevoeging van zuur)

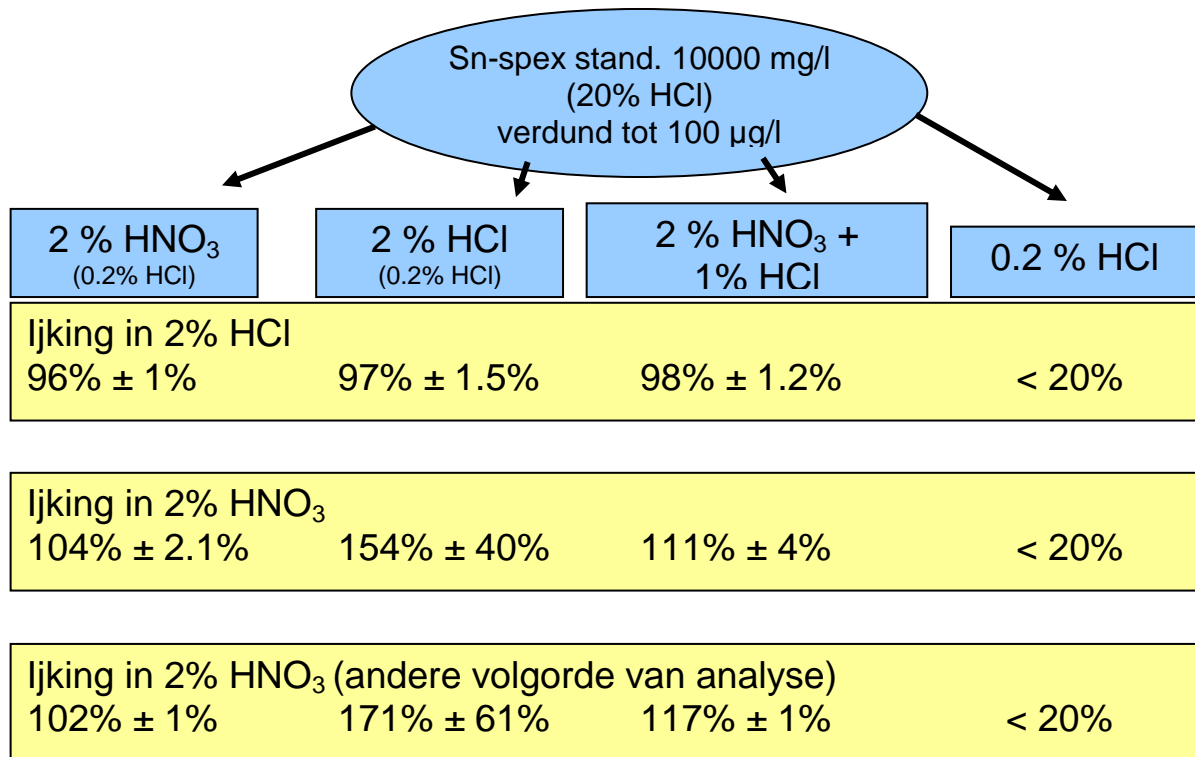
Vanuit een Sn stock oplossing (Spex: 10 000 mg/l Sn in 20% HCl) werd een tussenoplossing van 10 mg/l Sn in 20% HCl aangemaakt. Vervolgens werden standaardoplossingen van 100  $\mu\text{g/l}$  aangemaakt waaraan de verschillende conserveringszuren werden toegevoegd.

De resulterende oplossingen die 100  $\mu\text{g/l}$  Sn bevatten werden 6 weken na aanmaak geanalyseerd.



Het ICP-AES toestel werd geijkt van 0 tot 2500 µg/l Sn (CPI custom made standard) in enerzijds 2% HCl ultrapur (Fisher) en anderzijds 2% HNO<sub>3</sub>. De spoeloplossing bevatte respectievelijk 2% HCl (suprapur) en 5% HNO<sub>3</sub>.

In Figuur 2 is schematisch de proefopzet weergegeven met de bekomen rendementen van de uitgevoerde analyses. Alle analyses werden in 3-voud uitgevoerd.



*Figuur 2 Schematische weergave van de conserveringstesten*

Uit deze resultaten valt af te leiden dat Sn niet kwantitatief wordt teruggevonden indien het monster niet wordt geconserveerd met zuur (rendementen < 20%).

Bij de zuur geconserveerde monsters worden bij de metingen wel verschillen in resultaten vastgesteld afhankelijk van de zuursamenstelling van de ijklijn. Bij een ijking in 2% HCl werden voor alle aangezuurde monsters rendementen tussen 96% en 98% bekomen met een spreiding < 1.5% (n=3).

Wanneer de HCl geconserveerde monsters werden gemeten met de salpeterzuur ijklijn werden er bij de metingen te hoge rendementen (154% - 171%) en hoge meetspreidingen (40 - 60%) vastgesteld. Bij de monsters die met gemengde zuren zijn geconserveerd werd ook een hoger gehalte (rendement van 111 - 117%) teruggevonden.

#### *Besluit conservering*

Als besluit kan gesteld worden dat aanzuren vereist is voor een goede terugvinding van Sn. De experimenten tonen aan dat als Sn éénmaal in oplossing is, deze in een zuur medium in oplossing blijft. Het is bovendien belangrijk om kalibratiestandaarden en monsters in eenzelfde zuur aan te maken, hiervoor wordt HCl aanbevolen.

### 3.3 Destructie van afvalwaters voor de bepaling van Sn

Voor de evaluatie van de destructiemethode werd vertrokken vanuit de moeilijk oplosbare SnO<sub>2</sub>-verbinding. In een eerste fase werd nagegaan of een aqua regia destructie resulteert in maximale en reproduceerbare rendementen. Vervolgens werd de destructiemethode met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> afgeleid van ISO 11885 Annex A.1 geëvalueerd op bruikbaarheid.

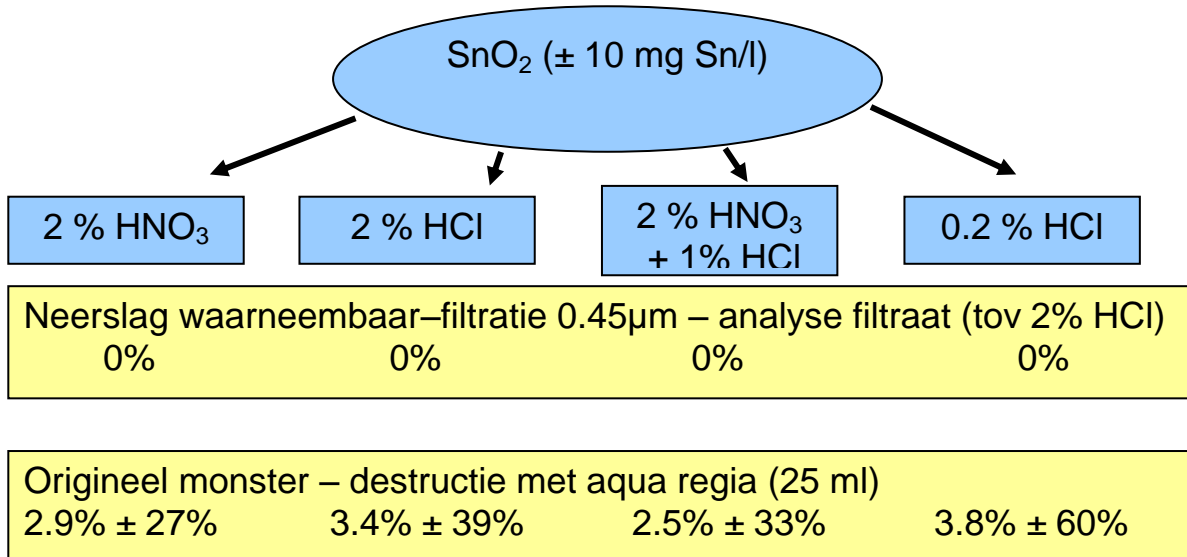
#### 3.3.1 Destructie met aqua regia van SnO<sub>2</sub> oplossingen

In 100 ml recipiënten werd SnO<sub>2</sub> afgewogen overeenkomstig met een concentratieniveau van ± 10 mg Sn/l. Hieraan werd 100 ml oplossing toegevoegd die de verschillende conserveringszuren reeds bevatten. In Figuur 3 is een schematische weergave van de proefopzet en de bekomen rendementen van de metingen weergegeven.

De monsters werden 1 week na aanmaak geanalyseerd in 3-voud. Vermits een zichtbare neerslag waarneembaar was in deze oplossingen, werden om verstopping in het verstuivingsstelsel van de ICP-AES te vermijden deze oplossingen grondig opgeschud en vervolgens werd een fractie gefiltreerd over een 0.45 µm filter. Het toestel werd geijkt van 0-2500 µg/l Sn in 2% HCl. Er werd geen opgelost Sn in de gefiltreerde oplossingen gemeten.

Van de originele oplossingen werd vervolgens 25 ml ontsloten met aqua regia met een gesloten microgolfoven systeem om te achterhalen of het tinoxide alsnog in oplossing gaat. Hier werd vastgesteld dat na digestie in aqua regia het tinoxide slechts in zeer geringe mate in oplossing gaat (rendementen < 4%).

Voor al deze analyses speelt het conserveringsmedium geen significante rol.



Figuur 3 Rendementen van SnO<sub>2</sub>-oplossing na filtratie en na aqua regia destructie

#### 3.3.2 Destructie gebaseerd op ISO 11885 Annex A

Voor de destructie van Sn in water werd in ISO 11885 Annex A.1 een destructiemethode met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) beschreven.

Volgende procedure is opgenomen in annex A.1 van ISO 11885:

- Voeg aan 100 ml gehomogeniseerd monster 1 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> toe.
- Verwarm tot witte dampen worden gevormd. Deze procedure kan worden uitgevoerd in een geschikt open microgolf systeem of in een beker op een verwarmplaat.
- Indien de destructie onvolledig is, voeg na afkoelen een kleine hoeveelheid H<sub>2</sub>O en 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> toe en herhaal de procedure. De destructie wordt als onvolledig beschouwd als de oplossing niet volledig helder is en nog deeltjes bevat.
- Los het residu op in HCl, en leng aan met water tot 100 ml

Deze procedure is sterk gelijkend op de destructieprocedure voor Ti, echter zijn er kleine verschillen in de gebruikte reagentia.

Om eenzelfde methodiek te kunnen toepassen voor beide elementen werd getracht om de destructiemethode van Ti eveneens toe te passen voor de destructie van Sn-bevattende monster.

In 4 recipiënten werd een hoeveelheid SnO<sub>2</sub> afgewogen met een concentratieniveau in de range van 10 tot 25 mg Sn/l. Vervolgens werd ultrapuur water en 1 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ultrapuur toegevoegd. De volledige inhoud werd overgebracht in een destructiebuis (Kjeldahl-bepaling) die reeds 20 ml ultrapuur water bevat. Aan de oplossing werd 500 µl Indium standaard, enkele kooksteentjes, 2 g ammoniumsulfaat en 2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> toegevoegd. Het geheel werd gemengd en gedurende 1 uur gedestruerd bij 250°C. Na afkoelen werd vervolgens 2 g ammoniumsulfaat en 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> toegevoegd en 1 uur gedestruerd bij 300°C. Na afkoelen werd nogmaals 2 g ammoniumsulfaat en 3 ml zwavelzuur toegevoegd, en 1 uur gedestruerd op 300°C.

De destructie is volledig indien de vloeistof helder is.

De destructievloeistof werd kwantitatief overgebracht in een maatkolf van 100 ml, de destructiebuis werd enkele keren nagespoeld met ultrapuur water, 1 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werd extra toegevoegd en overgebracht in de maatkolf en deze werd aangelengd tot 100 ml.

De destructievloeistoffen werden 1/10 verdund in 5% zwavelzuur en 2% HCl. Deze verdunningen werden gemeten t.o.v. een ijklijn met dezelfde zuursamenstelling. Er werd gespoeld met 2% HCl tussen de oplossingen. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 4. Rendementen tussen 87% en 100% werden bekomen voor de 4 monsters.

Tabel 4 Terugvindingsgraad Sn na destructie met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Vito nummer	SnO <sub>2</sub> (g)	mg/l Sn theoretisch	mg/l Sn meting	%CV (replica's)	% Terugvinding
20094337 B	0.00296	23.3	22.7	0.7	97
20094338 B	0.00126	9.92	8.6	0.2	87
20094339 B	0.00200	15.8	15.2	0.4	100
20094340 B	0.00174	13.7	12.6	0.2	92

### 3.4 Besluit – Sn in afvalwater

Aanzuren is vereist voor een goede terugvinding van Sn. De experimenten tonen aan dat als Sn éénmaal in oplossing is, deze in een zuur medium in oplossing blijft. Indien Sn als SnO<sub>2</sub> voorkomt, zal deze ongeacht het zuur (HNO<sub>3</sub> of HCl) niet in oplossing gaan. Het is bovendien belangrijk om kalibratiestandaarden en monsters in eenzelfde zuur aan te maken, hiervoor wordt HCl aanbevolen

Voor de destructie van Sn in afvalwater toonden de uitgevoerde experimenten aan dat de destructiemethode die geoptimaliseerd werd voor de destructie van Ti in afvalwater,

ook geschikt is om maximale terugvindingen van de verschillende SnO<sub>2</sub> verbindingen te bekomen. Bijgevolg werd in de WAC methode een verwijzing opgenomen naar de destructiemethode van Ti in water.

## HOOFDSTUK 4      BEPALING VAN TIN EN TITAAN IN AFVALWATER

---

### 4.1 Inleiding

De destructiemethode voor de kwantitatieve bepaling van respectievelijk Ti en Sn in afvalwater werd onderzocht in Hoofdstuk 2 en Hoofdstuk 3.

Uit de resultaten kan men afleiden dat eenzelfde destructiemethode met  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conform ISO 11885 Annex A kan toegepast worden om beide element kwantitatief te bepalen. Bij deze testen werd de destructie van de betreffende elementen steeds afzonderlijk uitgevoerd.

Ter validatie van de destructieprocedure werden uiteindelijk mengstandaarden aangemaakt van  $\text{SnO}_2$  en  $\text{TiO}_2$  en deze werden aansluitend gedestruëerd en gemeten met ICP-AES.

### 4.2 Validatie van de destructiemethode voor de bepaling van Sn en Ti in afvalwater

Voor de validatie van de destructiemethode werd volgende destructieprocedure toegepast:

- Voor de destructie van Ti en Sn werd gebruik gemaakt van de Kjeldahl-destructieblok.
- 100 ml monster werd in de destructiebuis gebracht en 2 g ammoniumsulfaat Pro analyse, 3 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Pro analyse en een aantal groffe kookpareltjes werden toegevoegd. Indium werd als interne standaard toegevoegd.
- De destructiebuisen werden in de destructieblok geplaatst en naar  $250^\circ\text{C}$  gebracht. Deze temperatuur werd vervolgens  $\pm 1$  uur aangehouden (tot water is ingedampt).
- Vervolgens werd opnieuw 2 g ammoniumsulfaat Pro analyse en 3 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Pro analyse toegevoegd. De temperatuur werd verhoogd naar  $300^\circ\text{C}$  en gedurende 1 uur aangehouden.
- Na afkoelen werd nogmaals 2 g ammoniumsulfaat Pro analyse en 3 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Pro analyse toegevoegd. De oplossing werd gedurende 1 uur verwarmd bij  $300^\circ\text{C}$ .
- Na afkoelen van de destructiebuisen werd de inhoud kwantitatief overgebracht in een maatkolf van 100 ml, verdund met  $\pm 50$  ml ultrapuur water, 1 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  p.a. en aangelengd tot de maatstreep met ultrapuur water.

De destructieprocedure werd toegepast op:

- *een mengsel van zuivere tinoxide en titaanoxide* (in 4-voud). In glazen flesjes van 100 ml werd een hoeveelheid van zuivere  $\text{SnO}_2$  en  $\text{TiO}_2$  afgewogen. Hieraan werd 50 ml ultrapuur water en 2 ml HCl toegevoegd. De inhoud van het flesjes werden overgebracht in destructiebuisen en meermaals nagespoeld met ultrapuur water tot een eindvolume van 100 ml in de destructiebuis.
- *een mengsel van verdunde oplossing van Sn en Ti aangemaakt uit waterige standaard* (in 3-voud). Vanuit een stock oplossing (Spex) van 1000 mg/l Sn en

Ti werd 1 ml rechtstreeks in een destructiebuis gepipetteerd met daarin 100 ml van een 2% HCl suprapuur oplossing.

- *procedureblanco*: 100 ml ultrapuur water met 2% HCl suprapuur.

In Tabel 5 zijn de terugvindingsrendementen weergegeven voor de destructie van Ti en Sn. Bij de destructie van de waterige oplossingen van Sn en Ti werden voor beide elementen rendementen tussen 97 en 107% teruggevonden. Destructie van de zuivere mengsels resulteert in rendementen tussen 81 en 102%.

*Tabel 5 Terugvindingsrendementen voor de destructie van Ti en Sn in water*

Vito nummer	Origine monster	mg/l Sn theor.	mg/l Sn meting	% recov. Sn	mg/l Ti Theor.	mg/l Ti meting	% recov. Ti
20094664	Vast	14.65	13.96	<b>95</b>	8.75	7.92	<b>91</b>
20094665	Vast	10.08	9.86	<b>98</b>	8.93	9.1	<b>102</b>
20094666	Vast	8.59	6.97	<b>81</b>	10.13	9.6	<b>95</b>
20094667	Vast	14.10	14.2	<b>101</b>	11.57	11.7	<b>101</b>
20094668	Oplossing	10.00	9.8	<b>98</b>	10.00	10.2	<b>102</b>
20094669	Oplossing	10.00	10.6	<b>106</b>	10.00	9.7	<b>97</b>
20094670	Oplossing	10.00	10.7	<b>107</b>	10.00	10.7	<b>107</b>
20094671	Blanco	<0.020		-	<0.040		-

### 4.3 Besluit

Een destructieprocedure werd op punt gesteld voor de simultane destructie van Sn en Ti in water. De experimenten hebben aangetoond dat de destructie afgeleid van ISO 11885 Annex A.2 kan toegepast worden om beide elementen kwantitatief te bepalen. Richtlijnen voor het uitvoeren van deze destructieprocedure werden opgenomen in WAC/III/B/002 en een proefronde met de erkende laboratoria werd georganiseerd om de methode te implementeren binnen hun laboratorium.

## HOOFDSTUK 5 PROEFRONDE VOOR DE BEPALING VAN TIN EN TITAAN IN AFVALWATER

---

### 5.1 Organisatie proefronde

Aan de erkende laboratoria werd gevraagd om deel te nemen aan een proefronde voor de bepaling van Ti en Sn in afvalwater ter validatie van de voorgestelde destructiemethoden.

Volgende laboratoria hebben aan de proefronde deelgenomen:

- Becewa
- Chemiphar
- Eurofins Oostkamp
- PCM
- PIH
- Servaco
- SGS
- Vito

Ringtestmonsters werden hiervoor aangemaakt en verdeeld aan de deelnemende laboratoria op 20 oktober 2009. Aan de laboratoria werd gevraagd de analyseresultaten te rapporteren tegen 13 november 2009, met eventueel bijkomende opmerkingen betreffende de methodiek.

De toe te passen destructiemethoden werden beschreven in WAC/III/B/002 Annex E (zie bijlage 1).

Als ringtestmonsters werden de volgende stalen aangemaakt:

- **QC 1:** controlemonster van Ti en Sn, te analyseren zonder destructie. Dit monster dient minimaal 10x verdund te worden in het medium van kalibratie. De concentratierange na 10x verdunnen ligt tussen 0.5 en 1 mg/l Ti en Sn.
- **QC 2:** controlemonster van Ti en Sn, te analyseren na destructie. Bij de destructie wordt het volledige monster in bewerking genomen. De concentratierange van Ti en Sn in het niet gedestrueerde monster is gesitueerd tussen 5 en 10 mg/l Ti en Sn.
- **M 1:** monster van Ti en Sn, te analyseren na destructie. Bij de destructie wordt het volledige monster in bewerking genomen, het recipiënt wordt met 50 ml H<sub>2</sub>O nagespoeld zodat in totaal 100 ml afvalwatermonster wordt gedestruerd. De concentratierange van Ti en Sn in het niet gedestruerde monster is gesitueerd tussen 5 en 20 mg/l Ti en Sn.
- **M 2:** monster van Ti en Sn, te analyseren na destructie. Bij de destructie wordt het volledige monster in bewerking genomen, het recipiënt wordt met 50 ml H<sub>2</sub>O nagespoeld zodat in totaal 100 ml afvalwatermonster wordt gedestruerd. De concentratierange van Ti en Sn in het niet gedestruerde monster is gesitueerd tussen 30 en 70 mg/l Ti en Sn.

Volgende tips werden nog meegegeven aan de laboratoria:

- Voor de ICP-AES analyse dienen de kalibratielijnen bij voorkeur opgesteld te worden in een vergelijkbaar medium als de destructie. Bij verdere verdunningen is het aanbevolen steeds hetzelfde kalibratie zuurmedium aan te houden.
- Bij de analyse van Sn en Ti met ICP-AES werden bij Vito memory effecten vastgesteld. Gelieve hier rekening mee te houden. Spoelen met 2% HCl tussen de metingen strekt tot aanbeveling.
- Bij de destructie dienen groffe kooksteentjes gebruikt te worden om spatten te vermijden.

## 5.2 Aanmaak ringtestmonsters

### Monsters QC1 en QC2

Vanuit een 1000 mg/l Ti-stockoplossing (Merck) en een 10000 mg/l Sn-stockoplossing werden controle-oplossingen (100 ml) aangemaakt met een eindconcentratie van resp. 7.5 mg Ti/l en 5 mg Sn/l. Beide elementen werd aan 1 oplossing toegevoegd. De controle-oplossing van 100 ml bevatte 2% HCl.

Monsters QC1 en QC2 hebben dezelfde samenstelling. Aan de deelnemende laboratoria werd gevraagd om monster QC1 rechtstreeks te analyseren en monster QC2 na destructie.

### Monsters M1 en M2

Voor de aanmaak van de monsters M1 en M2 werd vertrokken vanuit vast produkt SnO<sub>2</sub> en TiO<sub>2</sub>. In glazen flesjes van 100 ml werd een hoeveelheid van zuivere SnO<sub>2</sub> en TiO<sub>2</sub> afgewogen. Hieraan werd 50 ml ultrapuur water en 2 ml HCl toegevoegd. Aan de laboratoria werd gevraagd de volledige inhoud in bewerking te nemen en het recipiënt grondig na te spoelen met in totaal 50 ml water, eventueel met toevoeging van enkele druppels HCl. In Tabel 6 is een overzicht gegeven van de effectieve Sn en Ti concentratie per recipiënt.

Tabel 6 Concentraties van monsters M1 en M2

Code	Labo	SnO2 (g)	TiO2 (g)	Conc. Sn (mg/l)	Conc. Ti (mg/l)
M1/3	LAB 1	0.00124	0.00262	9.77	15.70
M1/4	LAB 2	0.00123	0.00219	10.16	13.13
M1/10	LAB 3	0.00105	0.00306	8.27	18.34
M1/9	LAB 4	0.00145	0.00316	11.42	18.94
M1/2	LAB 5	0.00125	0.00234	9.85	14.03
M1/11	LAB 6	0.00118	0.00244	9.29	14.63
M1/8	LAB 7	0.00129	0.00232	10.16	13.91
M1/6	LAB 8	0.00160	0.00214	12.60	12.83
M1/3	LAB 1	0.00469	0.01049	36.94	62.88
M1/4	LAB 2	0.00532	0.09780	41.90	58.62
M1/10	LAB 3	0.00510	0.00996	40.17	59.70
M1/9	LAB 4	0.00519	0.01008	40.88	60.42
M1/2	LAB 5	0.00491	0.01005	38.67	60.24
M1/11	LAB 6	0.00498	0.01201	39.23	71.99
M1/8	LAB 7	0.00509	0.00986	40.09	59.10
M1/6	LAB 8	0.00512	0.01069	40.33	64.08



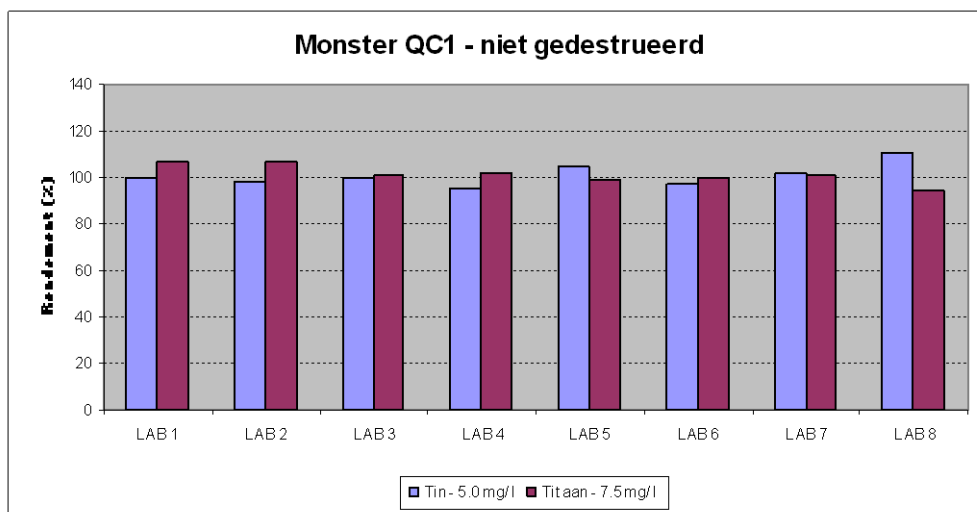
### 5.3 Resultaten proefronde

Het **controlemonster QC1** was een gedopeerd monster bestaande uit oplosbare verbindingen van Sn en Ti, geconserveerd in 2% HCl. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 7 en Figuur 4.

Alle deelnemende laboratoria bekomen voor beide elementen rendementen tussen 95% en 107%. Er werden geen specifieke problemen vastgesteld.

Tabel 7 Resultaten voor Sn en Ti van het niet gedestrueerde controlemonster QC1

	Tin			Titaan		
	theor. conc. mg/l	lab conc. mg/l	Rend. %	theor. conc. mg/l	lab conc. mg/l	Rend. %
LAB 1	5,0	4,99	100	7,5	8,03	107
LAB 2	5,0	4,89	98	7,5	7,97	106
LAB 3	5,0	5,02	100	7,5	7,59	101
LAB 4	5,0	4,78	96	7,5	7,61	101
LAB 5	5,0	5,25	105	7,5	7,42	99
LAB 6	5,0	4,87	97	7,5	7,48	100
LAB 7	5,0	5,10	102	7,5	7,60	101
LAB 8	5,0	5,52	110	7,5	7,10	95



Figuur 4 Rendementen voor Sn en Ti van het niet gedestrueerde controlemonster QC1

Het **controlemonster QC2** had dezelfde samenstelling als het controlemonster QC1, enkel werd gevraagd aan de laboratoria om het monster te destrueren.

De laboratoria 1 t.e.m. 7 hebben de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> destructie toegepast zoals beschreven in Bijlage 1 in paragraaf E.1.1 Ontsluiting conform ISO 11885:2007 Annex A.2. Laboratoria 8 heeft de methode toegepast zoals beschreven in Bijlage 1 in paragraaf E.1.2 Gesloten destructiemethode met zoutzuur, salpeterzuur, waterstoffluoride en boorzuur (afgeleid van CMA 2/II/A.3).

De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 8 en Figuur 5. De bekomen rendementen voor Sn en Ti bij laboratoria 2 en 3 zijn zeer laag. Door laboratoria 2 werd aangegeven dat na destructie visueel werd vastgesteld dat de procedureblanco en controlemonster QC2 veel verder ingedampt waren dan de monsters M1 en M2. Dit

resulteert in het terugvinden van een te lage concentratie van Sn en Ti in monster QC1. Echter door het monster te corrigeren met de toegevoegde interne standaard worden zowel voor Sn als voor Ti goede rendementen bekomen van 104%.

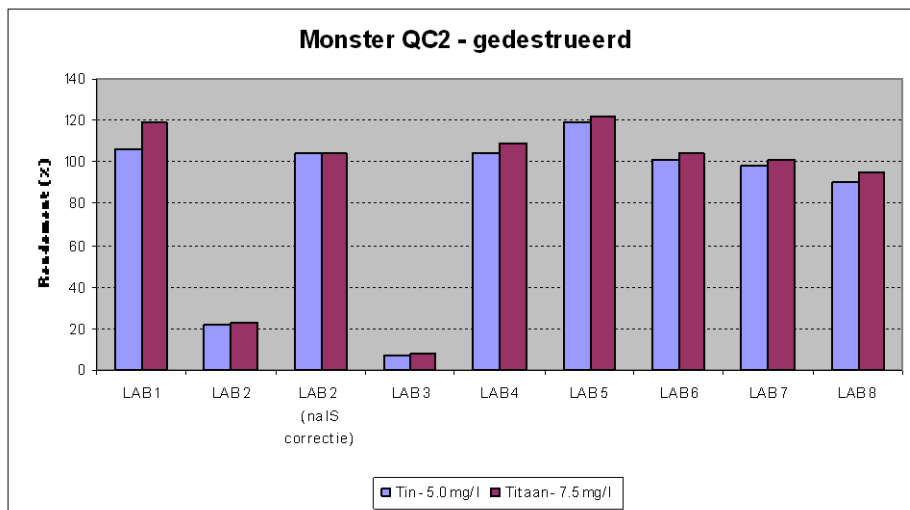
Deze resultaten bevestigen dat het toevoegen van een interne standaard tijdens de destructie een goede maat is om het destructieproces op te volgen. Deze interne standaard kan al dan niet gebruikt worden om te corrigeren.

Bij laboratoria 3 kon de oorzaak van de afwijking niet getraceerd worden.

Voor de elementen Sn en Ti bekomen respectievelijk 6 en 5 laboratoria (incl. laboratorium 2 na interne standaard correctie) een rendement dat minder dan 10% afwijkt van de te verwachten waarde. Bij laboratorium 5 wordt een kleine overschatting bekomen voor zowel Sn (119%) als Ti (122%), bij laboratorium 1 enkel voor Ti (119%).

Tabel 8 Resultaten voor Sn en Ti van het gedestrueerde controlemonster QC2

	Tin			Titaan		
	theor. conc. mg/l	lab conc. mg/l	Rend. %	theor. conc. mg/l	lab conc. mg/l	Rend. %
LAB 1	5,0	5,33	107	7,5	8,96	119
LAB 2	5,0	1,09	22	7,5	1,73	23
LAB 2 (na IS correctie)	5,0	5,20	104	7,5	7,80	104
LAB 3	5,0	0,36	7	7,5	0,61	8
LAB 4	5,0	5,22	104	7,5	8,21	109
LAB 5	5,0	5,94	119	7,5	9,18	122
LAB 6	5,0	5,04	101	7,5	7,81	104
LAB 7	5,0	4,90	98	7,5	7,60	101
LAB 8	5,0	4,53	91	7,5	7,18	96



Figuur 5 Rendementen voor Sn en Ti van het gedestrueerde controlemonster QC2

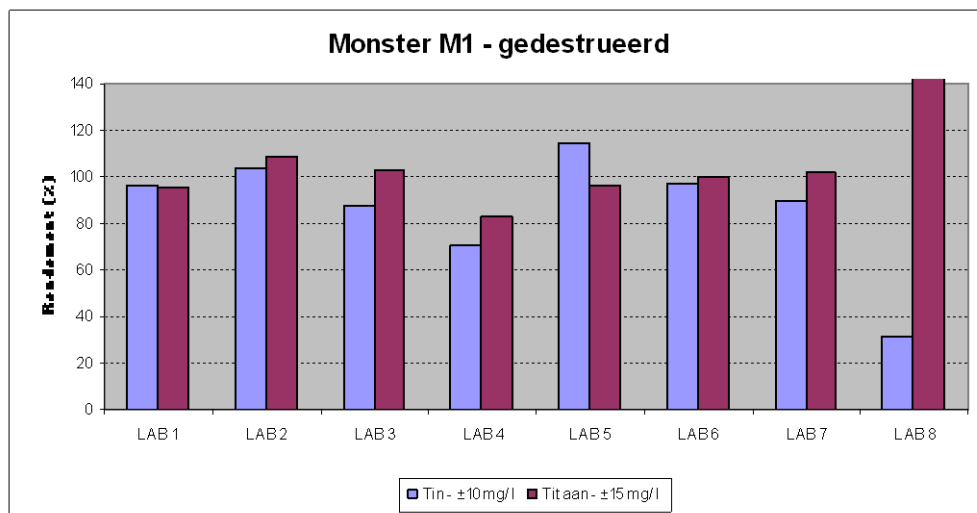
De resultaten van **monster M1** bestaande uit zuivere SnO<sub>2</sub> en TiO<sub>2</sub> componenten, zijn weergegeven in Tabel 9 en Figuur 6. Het monster werd door 6 deelnemende laboratoria voor zowel Sn als Ti geanalyseerd met een juistheid binnen de 15% t.o.v. de theoretische concentratie.

De resultaten van laboratorium 4 resulteren voor beide elementen in een onderschatting van de werkelijke waarde, i.e. 71% rendement voor Sn en 83% rendement voor Ti.

De resultaten van laboratorium 8 dat de HF:HNO<sub>3</sub>:HCl destructie toepast na indampen, zijn zowel voor Sn als Ti sterk afwijkend. Voor Sn wordt een significante onderschatting (32%) bekomen, terwijl voor Ti een overschatting (192%) werd vastgesteld. Er werd geen reden vastgesteld voor deze afwijkingen.

Tabel 9 Resultaten voor Sn en Ti van het gedestrueerde monster M1

	Tin			Titaan		
	theor. conc. mg/l	lab conc. mg/l	Rend. %	theor. conc. mg/l	lab conc. mg/l	Rend. %
LAB 1	9,8	9,4	96	15,7	14,9	95
LAB 2	10,2	10,5	103	13,1	14,3	109
LAB 3	8,3	7,2	88	18,3	18,9	103
LAB 4	11,4	8,1	71	18,9	15,6	83
LAB 5	9,9	11,3	115	14,0	13,5	96
LAB 6	9,3	9,0	97	14,6	14,6	100
LAB 7	10,2	9,1	90	13,9	14,2	102
LAB 8	12,6	4,0	32	12,8	24,6	192



Figuur 6 Rendementen voor Sn en Ti van het gedestrueerde monster M1

De resultaten van **monster M2** bestaande uit een hogere concentratie aan zuivere SnO<sub>2</sub> en TiO<sub>2</sub> componenten, is weergegeven in Tabel 10 en Figuur 7. Het monster werd door 5 laboratoria voor zowel Sn als Ti geanalyseerd met een juistheid binnen de 15% t.o.v. de theoretische concentratie.

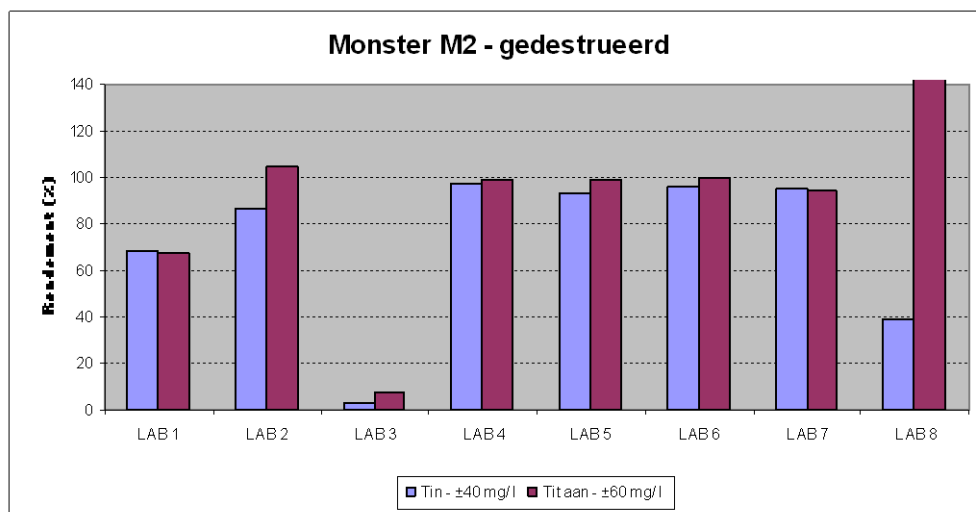
De resultaten van laboratorium 1 resulteren voor beide elementen in een onderschatting, 69% rendement voor Sn en 67% rendement voor Ti. Bij laboratorium 8 treden bij dit monster dezelfde afwijkingen op als bij monster M1.

De resultaten van laboratorium 3 kunnen buiten beschouwing gelaten worden omdat de destructiekolf gebarsten was.

Tabel 10 Resultaten voor Sn en Ti van het gedestrueerde monster M2

	Tin			Titaan		
	theor. conc. mg/l	lab conc. mg/l	Rend. %	theor. conc. mg/l	lab conc. mg/l	Rend. %
LAB 1	36,9	25,5	69	62,9	42,4	67
LAB 2	41,9	36,4	87	58,6	61,5	105
LAB 3*	40,2	1,1	3	59,7	4,6	8
LAB 4	40,9	39,9	98	60,4	59,6	99
LAB 5	38,7	36,2	93	60,2	59,8	99
LAB 6	39,2	37,8	96	72,0	71,7	100
LAB 7	40,1	38,0	95	59,1	56,0	95
LAB 8	40,3	15,6	39	64,1	120,0	187

\* destructiekolf gebarsten



Figuur 7 Rendementen voor Sn en Ti van het gedestrueerde monster M1

## 5.4 Opmerkingen laboratoria

Door de deelnemende laboratoria werden volgende opmerkingen geformuleerd omtrent de destructieprocedure.

*De procedure is tijdrovend en omslachtig.*

Voor de kwantitatieve bepaling van Sn en Ti resulteert een destructie met aqua regia in een mogelijke onderschatting van de werkelijke waarde. Om deze elementen kwantitatief te bepalen is het noodzakelijk om een specifieke destructie toe te passen. Bij het gebruik van H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dient een bijkomende verwarming te gebeuren, ofwel volgens de voorgeschreven richtlijnen, ofwel op een verwarmplaat.

*Kunnen de analyses uitgevoerd worden op ICP-MS?*

Voor de bepaling van Sn en Ti in afvalwater zijn de rapporteergrenzen zoals opgenomen in Bijlage 4.2.5.2 van Vlarem II respectievelijk 40 µg/l en 20 µg/l. Analytisch moet het haalbaar zijn om deze elementen te bepalen met ICP-AES. Bij het gebruik van ICP-MS dienen de nodige verdunningen uitgevoerd te worden.

*In de WAC methode is niet beschreven dat de monsters na destructie gefiltreerd worden. Bij afkoeling van het blancostaal kan immers een witte neerslag in de destructiebuis gevormd worden (zie Foto 1). Bij het toepassen van destructiemethode voor titaan (met zwavelzuur en ammoniumsulfaat in bekens op verwarmplaat) wordt deze neerslag na destructie ook bekomen.*

De WAC procedure zal worden aangepast en de filtratiestap zal worden toegevoegd.



*Foto 1: blanco neerslag*

## **5.5 Besluit proefronde**

De resultaten van de proefronde toonden aan dat de destructie met  $H_2SO_4$  toelaat om moeilijk oplosbare tin en titaan verbindingen kwantitatief te bepalen. De richtlijnen zoals beschreven in annex van de WAC/III/B/002 kunnen toegepast worden. Het toevoegen van een interne standaard bij de destructie strekt tot aanbeveling om het destructieproces op te volgen.

## **HOOFDSTUK 6            ALGEMEEN BESLUIT**

---

Op dit moment wordt voor de bepaling van het totaal gehalte aan zware metalen in afvalwater een aqua regia destructiemethode ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ ) als aanbevolen referentiemethode vooropgesteld. Op basis van afwijkende resultaten vastgesteld door LNE inspectie alsook op basis van meldingen door de erkende laboratoria (zie verslagen werkgroep water LNE van 28/05 en 23/10/2008) wordt bevestigd dat voor de bepaling van het totaal titanium (en tin) gehalte onvolledige rendementen worden bekomen met deze referentiemeetmethode.

Een destructieprocedure werd op punt gesteld voor de simultane destructie van Sn en Ti in water. De experimenten hebben aangetoond dat de destructie afgeleid van ISO 11885 Annex A.2 kan toegepast worden om beide elementen kwantitatief te bepalen. Richtlijnen voor het uitvoeren van deze destructieprocedure werden opgenomen in WAC/III/B/002 en een proefronde met de erkende laboratoria werd georganiseerd om de methode te implementeren binnen hun laboratorium.

De resultaten van de proefronde toonden aan dat de destructie met  $\text{H}_2\text{SO}_4$  toelaat om moeilijk oplosbare tin en titaan verbindingen kwantitatief te bepalen. De richtlijnen zoals beschreven in annex van de WAC/III/B/002 kunnen toegepast worden. Het toevoegen van een interne standaard bij de destructie strekt tot aanbeveling om het destructieproces op te volgen.

---

## **BIJLAGE 1: WAC/III/B/002 BIJLAGE E SPECIALE ONTSLUITINGSMETHODEN (DD. OKTOBER 2009)**

### **E.1 BEPALING VAN TITANIUM**

De kritische factoren bij de accurate bepaling van titaandioxide ( $\text{TiO}_2$ ) in afvalwater zijn zowel de **voorbereiding** (opschudden en homogeniseren) als het gebruikte **destructiereagens** (type zuur). Voor de bepaling van het totaal gehalte titaan in afvalwater worden volgende methoden aanbevolen :

#### **E.1.1 Ontsluiting conform ISO 11885:2007 Annex A.2**

De methode zoals beschreven in deze annex is van toepassing mits volgende aanvullingen:

- Voor de destructie van Ti kan gebruik gemaakt worden van de Kjeldahl-destructieblok.
- Breng 100 ml (afval)water in de destructiebuis en voeg 2 g ammoniumsulfaat Pro analyse, 3 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Pro analyse en een aantal groffe kookpareltjes toe. Er wordt aanbevolen een interne standaard toe te voegen.
- De destructiebuisen worden in de destructieblok geplaatst en naar  $250^\circ\text{C}$  gebracht. Deze temperatuur wordt vervolgens  $\pm 1$  uur aangehouden (tot water is ingedampt). Op het einde van de verwarmingstijd kan men witte dampen van  $\text{H}_2\text{SO}_4$  waarnemen.
- Vervolgens voegt men opnieuw 2 g ammoniumsulfaat Pro analyse en 3 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Pro analyse toe. De temperatuur wordt verhoogd naar  $300^\circ\text{C}$  en gedurende 1 uur aangehouden.
- Indien de oplossing nog niet helder is, voegt men nogmaals 2 g ammoniumsulfaat Pro analyse en 3 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Pro analyse toe. De oplossing wordt gedurende 1 uur verwarmd bij  $300^\circ\text{C}$ .
- Na deze laatste stap moet de oplossing helder zijn. Indien dit niet het geval is, moet een kleinere hoeveelheid monster worden afgewogen.
- Het resterende volume wordt aangelengd tot 50 ml met ultrapuur water.
- Na afkoelen van de destructiebuisen wordt de inhoud kwantitatief overgebracht in een maatkolf van 100 ml en aangelengd tot de maatstreep met ultrapuur water.
- Bij elke serie van destructies wordt een procedureblanco uitgevoerd.

#### **E.1.2 Gesloten destructiemethode met zoutzuur, salpeterzuur, waterstoffluoride en boorzuur (afgeleid van CMA 2/II/A.3)**

Deze methode is de referentiemethode voor de bepaling van het “totale metaalgehalte” in slib, bodem, vliegias, korrelas, afvalstoffen, metaalslakken, van met stof -en vliegias beladen filters. Zowel de metalen die organisch als anorganisch gebonden zijn worden hierbij vrijgezet. De aanwezige metalen worden omgezet in de oplosbare zouten zodat ze aansluitend kunnen gemeten worden met het inductief gekoppeld plasma atoom emissie spectrometrie (ICP-AES), vlam atomaire absorptie spectrometrie (AAS-vlam), atomaire fluorescentie spectrometrie of andere alternatieve meetmethoden.

**Homogeniseer** het monster door opschudden. Breng het monster in zijn geheel over in een beker. Voeg een magneet toe en plaats het geheel op een magnetische roerder. Breng onder **stevig roeren** 20ml monster volumetrisch met automatische pipet van 5 ml in het ontsluitingsrecipiënt.

Het monster wordt **uitgedampt**. Voeg daarna 6 ml HCl suprapur, 2 ml HNO<sub>3</sub> subboiled en 4 ml HF suprapur toe aan de monsters en sluit de recipiënten af. Plaats recipiënten in de microgolfoven en start onderstaand ontsluitingsprogramma :

<b>STAP 1</b>	
6 ml HCl, 2 ml HNO <sub>3</sub> en 4 ml HF	
Tijd (min)	Vermogen (W)
2	250
2	0
5	250
5	400
5	500

Nadat het programma beëindigd is laat men de recipiënten voldoende afkoelen door ze in de met water gevulde gootsteen te plaatsen. Open dan voorzichtig de recipiënten gebruikmakend van de momentsleutel en laat eventuele gassen voorzichtig ontsnappen. Voeg vervolgens 44 ml van de 4 % m/v boorzuoeroplossing toe en sluit de recipiënten terug af. Plaats de recipiënten met hun beschermingsmantels in de carrousel op het nummer zoals in het ontsluitingsboekje staat vermeld. Plaats de carrousel in de microgolfoven. Verwarm de monsters nogmaals door ze gedurende 3 minuten bij 300 Watt in microgolfoven te plaatsen.

<b>STAP 2</b>	
44 ml 4 % (m/v) H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	
Tijd (min)	Vermogen (W)
3	300

Nadat het programma beëindigd is laat men de recipiënten voldoende afkoelen door ze in de met water gevulde gootsteen te plaatsen. Open dan voorzichtig de recipiënten gebruikmakend van de momentsleutel en laat eventuele gassen voorzichtig ontsnappen. Spoel vervolgens het deksel af in de recipiënt. Daarna worden de monsters gefiltreerd over een 45 µm membraamfilter. Het filtraat wordt opgevangen in een plastic kolfje van 100 ml. Deze handeling dient kwantitatief te gebeuren zodat we geen verliezen hebben aan materiaal. Spoel de inhoud van de recipiënten na over de membraamfilter met een weinig Milli-Q 185. Leng kolfje aan tot de maatstreep. De eindconcentratie aan zoutzuur, salpeterzuur, waterstoffluoride en boorzuur moet minimaal 6% v/v, 2% v/v, 4% v/v en 44% v/v ( van 4% m/v boorzuoeroplossing ) bedragen.

### **E.1.3 Methode AFV 20**

Homogeniseer het staal door krachtig schudden. Giet ± 400 ml over in een beker van 600 ml. Plaats op een magnetische roerder en pipetteer, onder matig roeren, 100 ml staal. Breng over in de destructiekolf. Voeg een 6-tal glazen pareltjes toe. De kolf wordt onder een hoek



---

van 45° in de statief geklemd, ongeveer 10 cm boven de bunsenbrander. Voeg 12 ml geconcentreerd H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (met dispenser) toe, meng voorzichtig en verwarm tot heldere oplossing. Hierbij ontwijken witte nevels van SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub>. Laat afkoelen tot kamertemperatuur. Leng aan met demi-water en filtreer af op een witbandfilter waarbij men het filtraat opvangt in maatkolffje van 250 ml. Was met lichtjes opgewarmd H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 %. Koel de maatkolf, leng aan en homogeniseer.

## **E.2 BEPALING VAN ARSEEN**

Bij de bepaling van arseen met de hydride techniek mag de destructiemethode conform Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20th ed.) Methode 3114 B (4d) toegepast worden. Deze methode omvat een ontsluiting van het monster met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

## **E.3 BEPALING VAN TIN**

Bij de bepaling van tin wordt de destructiemethode zoals beschreven in ISO 11885:2007 Annex A.2 toegepast. Eenzelfde destructiemethodiek als voor de bepaling van Ti en beschreven in paragraaf E.1.1 kan worden toegepast.